



Adriana Santos da Fonseca Castro Alves

Licenciatura em Ciências de Engenharia Mecânica

Calibração de Filtros de Fator de Transmissão Regular em Espectrofotometria

Dissertação para obtenção do Grau de
Mestre em Engenharia Mecânica

Orientador: Professora Doutora Helena Vítorovna Guitiss Navas,
FCT-UNL

Coorientador: Doutor Olivier Pellegrino, Departamento de Metrologia,
Instituto Português da Qualidade



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Março 2015

Direitos de cópia

Calibração de filtros de fator de transmissão e reflexão por espectrofotómetros.

Copyright, 2015, Adriana Santos da Fonseca Castro Alves. FCT-UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Dedicatória e agradecimentos

Gostaria de expressar o meu agradecimento a todas as pessoas que de alguma forma, colaboraram direta ou indiretamente na elaboração desta tese.

Obrigada aos meus orientadores, Doutor Olivier Pellegrino e Prof. Doutora Helena Navas pela disponibilidade e atenção para comigo ao longo deste ano letivo que não foi nada fácil, mas que, graças também a eles, considero terminado com sucesso.

À minha família, em especial aos meus avós (que me proporcionaram a oportunidade de prosseguir os meus estudos), à minha mãe, à minha irmã e ao meu padrasto, por todo o apoio e incentivo ao longo de todos estes anos e por me terem ajudado a manter-me focada na minha formação, em todos os momentos mais complicados.

Queria ainda agradecer a todos os meus amigos, aos de sempre e àqueles que fiz ao longo deste percurso académico: aprendi com todos e todos contribuíram e continuarão a contribuir de algum modo para a minha formação, essencialmente pessoal, mas em todos os aspetos.

Resumo

A garantia de exatidão e de precisão, assim como da reprodutibilidade, da repetibilidade e da produtividade dos processos de medição, tornaram-se metas da metrologia, visando desta forma uma garantia da qualidade de produtos e serviços.

A presente dissertação foi desenvolvida no âmbito de estágio curricular realizado no Departamento de Metrologia (DMET) do Instituto Português da Qualidade (IPQ).

O objetivo inicial do estágio visava a participação na calibração de espectrofotómetros. Entretanto, no decorrer do estágio, também foi possível elaborar uma proposta de melhoria aos procedimentos técnicos de calibração existentes na altura, para medições de fatores de transmissão regular, com dois instrumentos de medição de elevada qualidade. Esta proposta de melhoria integra-se na busca de melhoria contínua dos processos no Laboratório de Espectrofotometria (LE), pertencente ao Laboratório Central de Metrologia (LCM) do IPQ.

Visando a rastreabilidade metrológica dos resultados obtidos, foi feita a adaptação dos procedimentos existentes. Para a calibração de ambos os espectrofotómetros, utilizaram-se filtros padrão de vidro de tamanho *standard* (33 mm x 10 mm) e de tamanho superior ao *standard* (50 mm x 50 mm) certificados pelo Laboratório Primário de Espectrofotometria do Instituto Nacional de Metrologia do Reino Unido, o *National Physical Laboratory* (NPL).

Com o objetivo de otimização de tempo, procedeu-se também à comparação entre resultados obtidos de fator de transmissão para os materiais de referência de tamanho superior, quando corrigidos de acordo com a reta de calibração obtida com filtros padrão de tamanho idêntico, e quando corrigidos de acordo com a reta de calibração obtida com filtros padrão de tamanho *standard*.

No decurso do estágio, surgiu ainda a oportunidade de aplicar a experiência obtida ao caso prático de um filtro de opacímetro fornecido pelo LabMetro do ISQ. Assim, na presente dissertação, apresentam-se também os resultados de medição de fator de transmissão, para esse filtro, obtidos com ambos os espectrofotómetros.

Abstract

The assurance of accuracy and precision, as well as of reproducibility, repeatability and productivity of the measuring procedures has become the goals of metrology, thereby pursuing the quality assurance of products and services.

The present assignment was developed within the scope of the curricular internship made at the Metrology Department (Departamento de Metrologia, DMET) of the Portuguese Institute for Quality - IPQ (Instituto Português da Qualidade).

The initial goal of the internship was to cooperate in the calibration of spectrophotometers. During the internship, it became possible to also develop a proposal to improve the existing technical procedures for calibration into measurements of regular transmission factors, with two high quality measuring instruments.

This proposed upgrade is part of the continuous search for improvement of the procedures in use at the Spectrophotometry Laboratory of the Central Metrology Laboratory (LCM) of IPQ.

To ensure the metrological traceability of the results obtained, two already existing procedures were adapted. For the calibration of both spectrophotometers , both *standard* and above *standard* size glass filters were used, certified by the Primary Spectrophotometry Lab of the UK's National Metrology Institute – the National Physical Laboratory (NPL).

To optimize the time, the results obtained in terms of transmission factor for the above *standard* size reference materials, when corrected according to the calibration straight line obtained with identical size *standard* filters and corrected according to the calibration straight line obtained with *standard* size filters were compared.

During the internship, the opportunity came up to apply the experience gained to the practical example of an opacimeter filter supplied by the LabMetro within the ISQ (Instituto de Soldadura e Qualidade – Welding & Quality Institute).

Thus, this essay also includes the results of transmission factor measurements for that filter, obtained with both spectrophotometers.

Key-Words: Spectrophotometry, Metrology, Calibration, Uncertainty, Opacimeter

Índice

Dedicatória e agradecimentos	V
Resumo.....	VII
Abstract	IX
Índice de Figuras	XV
Índice de Tabelas.....	XVII
Nomenclatura e Abreviaturas.....	XXI
1. Introdução e Enquadramento	- 1 -
1.1. Enquadramento e Objetivos da Dissertação	- 1 -
1.2. Estrutura da Dissertação	- 2 -
1.3. Sistema Português da Qualidade	- 3 -
1.3.1. Instituto Português da Qualidade	- 4 -
2. Metrologia.....	- 9 -
2.1. Categorias da Metrologia	- 9 -
2.1.1. Domínios da metrologia científica e aplicada:	- 10 -
2.1.2. Metrologia legal	- 11 -
2.2. Vocabulário Internacional de Metrologia – VIM 2012	- 11 -
2.2.1. Conceitos importantes do VIM 2012.....	- 12 -
3. Incertezas de Medição.....	- 15 -
3.1. <i>Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement</i> - GUM	- 15 -
3.2. Expressão das Incertezas de Medição	- 16 -
3.2.1. Avaliação das incertezas-padrão do tipo A e do tipo B.....	- 17 -
3.3. Incerteza-padrão da estimativa da grandeza de saída, y	- 20 -
3.4. Incerteza expandida de medição	- 21 -
4. Espectrofotometria	- 23 -
4.1. O Que é a Espectrofotometria	- 23 -
4.2. Espectro Eletromagnético	- 25 -
4.2.1. Regiões do espectro eletromagnético.....	- 26 -
4.3. Luz Visível e Colorimetria	- 28 -
4.4. Transmissão, Absorbância e Lei de Beer-Lambert	- 31 -
4.4.1. Grandezas energéticas, fotónicas e fotométricas	- 32 -
4.5. Espectrofotómetro	- 33 -
4.5.1. Componentes do espectrofotómetro	- 34 -
4.5.2. Espectrofotómetros existentes no laboratório de espectrofotometria	- 37 -
4.6. Método de Medição e Modelo de Calibração Utilizado no Laboratório de Espectrofotometria	- 43 -
4.7. Práticas de Laboratório	- 48 -

5.	Parte Experimental.....	- 51 -
5.1.	Validação do Método de Ensaio.....	- 51 -
5.1.1.	Registo e análise dos resultados	- 52 -
5.1.2.	Comparação entre os resultados obtidos com os dois espectrofotómetros.....	- 57 -
5.1.3.	Avaliação dos resultados obtidos quando comparados com os certificados.....	- 59 -
5.1.4.	Conclusão	- 60 -
5.2.	Certificação de Amostras de Tamanho <i>Standard</i>	- 61 -
5.2.1.	Calibração do espectrofotómetro - obtenção das retas de calibração.....	- 62 -
5.2.2.	Certificação dos filtros F2, F3 e F4.....	- 64 -
5.3.	Calibração e Análise de Amostras de Tamanho Superior ao <i>Standard</i>	- 66 -
5.3.1.	Suporte utilizado com o espectrofotómetro Lambda 950	- 67 -
5.3.2.	Suporte utilizado com o espectrofotómetro Cary 5E.....	- 71 -
5.3.3.	Calibração dos espectrofotómetros - obtenção das retas de calibração.....	- 73 -
5.3.4.	Análise e certificação das amostras MEL-B4, MEL-W3 e MEL-Y2	- 76 -
5.4.	Aplicação da Reta de Calibração de Fatores de Transmissão de Padrões de Tamanho <i>Standard</i> a Uma Amostra de Tamanho Superior	- 81 -
5.4.1.	Registo e tratamento de resultados.....	- 81 -
5.5.	Conclusão	- 84 -
6.	Medição de Coeficiente de Absorção de Um Filtro de Opacímetro	- 85 -
6.1.	Opacímetros, funcionamento e respetivas especificações técnicas.....	- 85 -
6.2.	Controlo Metrológico dos Opacímetros.....	- 87 -
6.3.	Calibração de Um Filtro de Opacímetro	- 87 -
6.3.1.	Amostra analisada	- 87 -
6.3.2.	Determinações de coeficientes de absorção	- 90 -
6.3.3.	Resultados obtidos	- 90 -
6.3.4.	Compatibilidade metrológica entre os resultados obtidos pelos dois espectrofotómetros	- 92 -
6.4.	Conclusão	- 93 -
7.	Conclusões e Propostas para Estudos Futuros	- 95 -
	Referências Bibliográficas	- 97 -
	ANEXOS.....	- 99 -
	Anexo A - $T_0(\lambda)$, $T_{100}(\lambda)$, $T_a * (\lambda)$, desvios-padrão e $u(T_a)$ dos filtros F4, F3, F2, JJ93, JL93 e JM93 - Lambda 950	- 100 -
	Anexo B – Resultados de $T_a(\lambda)$ e $u(T_a(\lambda))$ para os filtros padrão e para os filtros certificados no capítulo 5.....	- 107 -
	Anexo C – Especificações Técnicas dos Espectrofotómetros.....	- 109 -

Anexo D - Certificados de Calibração de filtros padrão e amostras de tamanho <i>standard</i> e superior ao <i>standard</i> utilizados	- 110 -
Anexo D – Gráficos obtidos com o programa Scan Lambda, para a amostra MEL-G2	- 112 -
Anexo E – Curvas de Transmissão das amostras MEL-B4, MEL-W3 e MEL-Y2 da <i>HOFFMAN ENGINEERING CORPORATION</i>	- 121 -
Anexo G – Resultados obtidos para o fator de transmissão do filtro de opacímetro.....	- 124 -

Índice de Figuras

<i>Figura 1.1 - Instituto Português da Qualidade</i>	- 1 -
<i>Figura 1.3 - Organograma IPQ</i>	Erro! Marcador não definido.
<i>Figura 1.2 – IPQ, Caparica</i>	- 5 -
<i>Figura 1.4 - Laboratório de espectrofotometria do LFR</i>	- 7 -
<i>Figura 2.1 Distribuição Retangular</i>	- 19 -
<i>Figura 2.2 Distribuição Triangular</i>	- 20 -
<i>Figura 2.3 Distribuição normal</i>	- 20 -
<i>Figura 4.1 - Idealização dos fenómenos de reflexão e transmissão e respetivos componentes [20]</i>	- 24 -
<i>Figura 4.2 - Representação realista dos fenómenos de reflexão e transmissão com mistura de componentes [20]</i>	- 24 -
<i>Figura 4.3 Espectro Eletromagnético, figura adaptada de [18]</i>	- 26 -
<i>Figura 4.4 - Primeiro raio-x da história [23]</i>	- 28 -
<i>Figura 4.5 - Correspondência entre as cores e os respetivos comprimentos de onda, na região da luz visível [24]</i> - 29 -	
<i>Figura 4.6 - Figura ilustrativa da propagação da luz retilínea em meios transparentes e homogêneos [25]</i> ...	- 30 -
<i>Figura 4.7 - Materiais transparentes, translúcidos e opacos [26]</i>	- 30 -
<i>Figura 4.8 - Feixe de luz que incide em uma cubeta quadrada de lado l, que contém uma substância com concentração de substância absorvente c e absortividade molar a</i>	- 31 -
<i>Figura 4.9 - Escala de transmissão e absorbância [29]</i>	- 32 -
<i>Figura 3.10 - Ilustração da difração do espectro eletromagnético, quando a luz visível passa pela rede de difração</i>	- 34 -
<i>Figura 4.11 - Monocromador do tipo Czerny-Turner</i>	- 35 -
<i>Figura 4.12 - Chopper: 1) parte "vazia"; 2) parte espelhada; 3) Parte sólida negra</i>	- 36 -
<i>Figura 4.13 - Detetores: a) fotomultiplicador; b) Semicondutor (PbS)</i>	- 37 -
<i>Figura 4.14 - Espectrofotómetro UV/Vis/NIR Lambda 950 da PerkinElmer</i>	- 38 -
<i>Figura 4.15 - Espectrofotómetro UV/Vis/NIR Cary 5E da Varian</i>	- 38 -
<i>Figura 4.16 - Componentes do Espectrofotómetro Lambda 950 da PerkinElmer</i>	- 39 -
<i>Figura 4.17 - Componentes do Espectrofotómetro Cary 5E da Varian</i>	- 39 -
<i>Figura 4.18 - Fotografias tiradas ao interior do Lambda 950, Janeiro de 2015.</i>	- 40 -
<i>Figura 4.19 - - Fotografias tiradas ao interior do Cary 5E, Janeiro de 2015.</i>	- 41 -
<i>Figura 4.20 - Ambiente do software UV WinLab, Perkin Elmer</i>	- 42 -
<i>Figura 4.21 - Ambiente do programa Advanced Reads, Varian</i>	- 42 -
Figura 4.22 - Termohigrómetro utilizado no LE	- 48 -
<i>Figura 4.23 - Espectrofotómetros e azoto comprimido</i>	- 49 -
<i>Figura 4.24 - Espectrofotómetro, caixa que contém filtros padrão de fator de transmissão, termohigrómetro, amostra totalmente opaca e luva de manuseamento das amostras</i>	- 49 -

<i>Figura 5.1 - Filtros padrão utilizados para calibrar os espectrofotômetros para medição de fatores de transmissão de amostras de tamanho standard</i>	<i>- 61 -</i>
<i>Figura 5.2 - Filtros-Padrão de tamanho superior certificados pelo NPL utilizados para calibrar os espectrofotômetros.....</i>	<i>- 66 -</i>
<i>Figura 5.3- Suporte para amostras de tamanho standard (esquerda) e suporte para amostras de tamanho variável (diferente do standard).....</i>	<i>- 67 -</i>
<i>Figura 5.4 - Suporte 1, para amostras de tamanho superior, para o Lambda 950</i>	<i>- 67 -</i>
<i>Figura 5.5 - Suporte 2, para amostras de tamanho superior, para o Lambda 950</i>	<i>- 67 -</i>
<i>Figura 5.6 - Suporte para amostras sólidas com tamanhos diferentes do tamanho standard com duas posições diferentes, A e B</i>	<i>- 68 -</i>
<i>Figura 5.7 - Amostra MEL-G2 nas 6 diferentes posições: a) A, 0º; b) A, 5º; c) A, 10º; a) B, 0º; b) B, 5º; c) B, 10º; .</i>	<i>- 69 -</i>
<i>Figura 5.8 - Dados de transmissão espectral, para a amostra MEL Y2, fornecidos pela Hoffman</i>	<i>- 69 -</i>
<i>Figura 5.9 – Curvas de fator de transmissão da amostra MEL G2, obtidas nas posições A, 0º e B, 0º.</i>	<i>- 70 -</i>
<i>Figura 5.11 - Suporte para amostra de tamanho standard (esquerda) e suporte para amostra de tamanho diferente do standard.....</i>	<i>- 71 -</i>
<i>Figura 5.12 - Amostra de tamanho superior ao standard e respectivo suporte</i>	<i>- 71 -</i>
<i>Figura 5.10 - Suporte para amostras de tamanho superior, para o Cary 5E.....</i>	<i>- 71 -</i>
<i>Figura 5.13 – a) Suporte para amostras de tamanho standard na posição “0”; b) Suporte para amostras de tamanho superior ao standard na posição “0”; c) Suporte para amostras de tamanho superior ao standard na posição “+5”.</i>	<i>- 72 -</i>
<i>Figura 5.14 - Filtro-padrão AH06, 4 posições diferentes possíveis, tendo como referência a inscrição do nome no próprio filtro.....</i>	<i>- 73 -</i>
<i>Figura 5.15 – a) Amostras MEL, Hoffman Engineering Corporation; b) Amostras MEL escolhidas para análise, MEL MEL-B4, MEL-Y2 e MEL-W3.....</i>	<i>- 76 -</i>
<i>Figura 5.16 - Curva dos fatores de transmissão da amostra MEL-B4, $Tr_1(\lambda)$, $Tr_2(\lambda)$ e $T_{Hoffman}(\lambda)$</i>	<i>- 82 -</i>
<i>Figura 5.17 - Curva dos fatores de transmissão da amostra MEL-W3, $Tr_1(\lambda)$, $Tr_2(\lambda)$ e $T_{Hoffman}(\lambda)$</i>	<i>- 82 -</i>
<i>Figura 5.18 - Curva dos fatores de transmissão da amostra MEL-W3, $Tr_1(\lambda)$, $Tr_2(\lambda)$ e $T_{Hoffman}(\lambda)$</i>	<i>- 83 -</i>
<i>Figura 6.2 - Método de medição de N utilizando um opacímetro de fluxo parcial</i>	<i>- 85 -</i>
<i>Figura 6.1 - Método de medição de N utilizando um opacímetro de fluxo total</i>	<i>- 85 -</i>
<i>Figura 6.3 - Filtro de Opacímetro fornecido pelo LabMetro do ISQ</i>	<i>- 88 -</i>
<i>Figura 6.5 - Montagem do filtro de opacímetro no suporte utilizado para amostras de tamanho superior para o Lambda 950</i>	<i>- 89 -</i>
<i>Figura 6.4 - Montagem do filtro de opacímetro no suporte utilizado para amostras de tamanho superior para o Cary 5E.</i>	<i>- 89 -</i>
<i>Figura 0.1 - Curva de fator de transmissão da amostra MEL G2, posição A, 0º - 1º ciclo.....</i>	<i>- 112 -</i>
<i>Figura 0.2 - Curva de fator de transmissão da amostra MEL G2, posição A, 0º - 2º ciclo.....</i>	<i>- 112 -</i>

<i>Figura 0.3 - Curva de fator de transmissão da amostra MEL G2, posição A, 0º - 3º ciclo.....</i>	<i>- 113 -</i>
<i>Figura 0.4 - Curva de fator de transmissão da amostra MEL G2, posição B, 0º - 1º ciclo.....</i>	<i>- 113 -</i>
<i>Figura 0.5 - Curva de fator de transmissão da amostra MEL G2, posição B, 0º - 2º ciclo.....</i>	<i>- 114 -</i>
<i>Figura 0.6 - Curva de fator de transmissão da amostra MEL G2, posição B, 0º - 3º ciclo.....</i>	<i>- 114 -</i>
<i>Figura 0.7 - Curva de fator de transmissão da amostra MEL G2, posição A, 5º - 1º ciclo.....</i>	<i>- 115 -</i>
<i>Figura 0.8 - Curva de fator de transmissão da amostra MEL G2, posição A, 5º - 2º ciclo.....</i>	<i>- 115 -</i>
<i>Figura 0.9 - Curva de fator de transmissão da amostra MEL G2, posição A, 5º - 3º ciclo.....</i>	<i>- 116 -</i>
<i>Figura 0.10 - Curva de fator de transmissão da amostra MEL G2, posição B, 5º - 1º ciclo.....</i>	<i>- 116 -</i>
<i>Figura 0.11 - Curva de fator de transmissão da amostra MEL G2, posição B, 5º - 2º ciclo.....</i>	<i>- 117 -</i>
<i>Figura 0.12 - Curva de fator de transmissão da amostra MEL G2, posição B, 5º - 3º ciclo.....</i>	<i>- 117 -</i>
<i>Figura 0.13 - Curva de fator de transmissão da amostra MEL G2, posição A, 10º - 1º ciclo.....</i>	<i>- 118 -</i>
<i>Figura 0.14 - Curva de fator de transmissão da amostra MEL G2, posição A, 10º - 2º ciclo.....</i>	<i>- 118 -</i>
<i>Figura 0.15 - Curva de fator de transmissão da amostra MEL G2, posição A, 10º - 3º ciclo.....</i>	<i>- 119 -</i>
<i>Figura 0.16 - Curva de fator de transmissão da amostra MEL G2, posição B, 10º - 1º ciclo.....</i>	<i>- 119 -</i>
<i>Figura 0.17 - Curva de fator de transmissão da amostra MEL G2, posição B, 10º - 2º ciclo.....</i>	<i>- 120 -</i>
<i>Figura 0.18 - Curva de fator de transmissão da amostra MEL G2, posição B, 10º - 3º ciclo.....</i>	<i>- 120 -</i>
<i>Figura 0.19 - Curvas de Transmissão das amostras MEL-B4 da HOFFMAN ENGINEERING CORPORATION ...</i>	<i>- 121 -</i>
<i>Figura 0.21 - Curvas de Transmissão das amostras MEL-Y2 da HOFFMAN ENGINEERING CORPORATION.....</i>	<i>- 123 -</i>

Índice de Tabelas

<i>Tabela 2.1 Categorias da Metrologia [2]</i>	<i>- 9 -</i>
<i>Tabela 2.2. Domínios, subdomínios e níveis diferentes importantes dos padrões de medição [2].</i>	<i>- 10 -</i>
<i>Tabela 2.3 Correspondência entre Grandeza de base, símbolo e unidade de medida.....</i>	<i>- 12 -</i>
<i>Tabela 3.1 - Fatores de expansão k para diferentes números de graus de liberdade efetivos vef. Tabela adaptada de [11].....</i>	<i>- 22 -</i>
<i>Tabela 4.1 - Características da reflexão e transmissão (regular e difusa) da luz</i>	<i>- 24 -</i>
<i>Tabela 4.2 - Correspondência entre as grandezas que descrevem as propriedades da luz</i>	<i>- 33 -</i>
<i>Tabela 4.3 - Componente da incerteza devida a λ</i>	<i>- 44 -</i>
<i>Tabela 4.4 - Exatidão fotométrica, através de interpolação linear da equação 4-7</i>	<i>- 45 -</i>
<i>Tabela 4.5 - Não linearidade, através de interpolação linear da equação 5-6</i>	<i>- 45 -</i>
<i>Tabela 4.6 - 2.c. Luz parasita, através de interpolação linear da equação 4-8.....</i>	<i>- 46 -</i>
<i>Tabela 5.1- Valores de 0% T(λ) e de 100% T(λ) no 1º dia de medições, respetivas médias e desvios-padrão, obtidos com o espectrofotómetro Lambda 950.....</i>	<i>- 53 -</i>

<i>Tabela 5.2 - Valores T_a^* dos filtros F2, F3, F4, JJ93, JL93 e JN93 no 1º dia de medições e respectivos desvios padrão.....</i>	<i>- 53 -</i>
<i>Tabela 5.3 - Valores T_a dos filtros F2, F3, F4, JJ93, JL93 e JN93 no 1º dia de medições e respectivos desvios padrão, com o espectrofotômetro Lambda 950</i>	<i>- 54 -</i>
<i>Tabela 5.4 - Valores T_a dos filtros F2, F3, F4, JJ93, JL93 e JN93 no 1º dia de medições e respectivos desvios padrão $u(T_a)$ com o espectrofotômetro Cary 5E.....</i>	<i>- 54 -</i>
<i>Tabela 5.5 - Valores de T_w, s_r, S_M e S_R do filtro F4, numa média sobre dois dias</i>	<i>- 55 -</i>
<i>Tabela 5.6 - Valor de $T_a(\lambda)$ e componentes da incerteza de tipo B de medição do filtro F4</i>	<i>- 55 -</i>
<i>Tabela 5.7 - Valores de $u_B(T_a)$ do filtro F4</i>	<i>- 56 -</i>
<i>Tabela 5.8 - Incerteza resultante de T_a do filtro F4</i>	<i>- 56 -</i>
<i>Tabela 5.9 - Incerteza resultante de T_a dos filtros F4, F3, F2, JJ93, JL93 e JN 93</i>	<i>- 57 -</i>
<i>Tabela 5.10 - Valores de $T_a(\lambda)$ e $u(T_a(\lambda))$ obtidos com o Lambda 950</i>	<i>- 57 -</i>
<i>Tabela 5.11 - Valores de $T_a(\lambda)$ e $u(T_a(\lambda))$ obtidos com o Cary 5E</i>	<i>- 58 -</i>
<i>Tabela 5.12 – Erros normalizados entre valores de T_a obtidos com o Lambda 950 e com o Cary 5E</i>	<i>- 59 -</i>
<i>Tabela 5.13 - Erros relativos dos fatores de transmissão regular das amostras JJ93, JL93 e JN93</i>	<i>- 60 -</i>
<i>Tabela 5.14 - Erros relativos dos fatores de transmissão regular das amostras F4, F3 e F2</i>	<i>- 60 -</i>
<i>Tabela 5.15 - Valores de T_a dos filtros padrão e respectivas incertezas padrão $u(T_a)$</i>	<i>- 62 -</i>
<i>Tabela 5.16 - Erros normalizados dos filtros padrão HY93, HZ93, JA93, JB93, JC93, JD93, JE93, JF93 e JG93..</i>	<i>- 62 -</i>
<i>Tabela 5.17 - $T_{cert. NPL}$ e T dos filtros padrão e coeficientes necessários para a obtenção das retas de calibração ..</i>	<i>63 -</i>
<i>Tabela 5.18- Valores de fator de transmissão lidos ($T_a(\%)$) e corrigidos ($T_r(\%)$), para o filtro F2.....</i>	<i>- 64 -</i>
<i>Tabela 5.19 - Valores de fator de transmissão lidos ($T_a(\%)$) e corrigidos ($T_r(\%)$) para o filtro F3</i>	<i>- 64 -</i>
<i>Tabela 5.20 - Valores de fator de transmissão lidos ($T_a(\%)$) e corrigidos ($T_r(\%)$) para o filtro F4.....</i>	<i>- 65 -</i>
<i>Tabela 5.21- Valores médios do fator de transmissão e respectivos desvios padrão em cada posição do suporte, no Lambda 950.....</i>	<i>- 70 -</i>
<i>Tabela 5.22 – Valores médios do fator de transmissão e respectivos desvios padrão em cada posição do suporte, no Cary 5E.</i>	<i>- 72 -</i>
<i>Tabela 5.23 - $T_{cert. NPL}$ e T dos filtros padrão e coeficientes necessários para a obtenção das retas de calibração, Lambda 950</i>	<i>- 74 -</i>
<i>Tabela 5.24 - $T_{cert. NPL}$ e T dos filtros padrão e coeficientes necessários para a obtenção das retas de calibração, Cary 5E</i>	<i>- 75 -</i>
<i>Tabela 5.25 - Fatores de transmissão T_a das amostras MEL e respectivas incertezas de medição, obtidos com o Lambda 950</i>	<i>- 77 -</i>
<i>Tabela 5.26 - Fatores de transmissão T_a das amostras MEL e respectivas incertezas de medição, obtidos com o Cary 5E</i>	<i>- 78 -</i>
<i>Tabela 5.27 - Fatores de transmissão T_r das amostras MEL e respectivos erros normalizados.....</i>	<i>- 79 -</i>
<i>Tabela 5.28- Erros normalizados entre resultados obtidos com o Lambda950 e o Cary 5E</i>	<i>- 80 -</i>

<i>Tabela 5.29 - Fatores de transmissão T_r das amostras MEL, corrigidos com duas retas de calibração diferentes e respectivos erros normalizados</i>	- 83 -
<i>Tabela 6.1 - Erros Máximos Admissíveis (EMA) de medição de coeficiente de absorção (K) de filtros de opacímetro,</i>	- 87 -
<i>Tabela 6.2 - Fatores de transmissão obtidos com o Cary 5E, coeficientes de absorção luminosa k, e respectivas incertezas</i>	- 91 -
<i>Tabela 6.3 - Fatores de transmissão obtidos com o Lambda 950, coeficientes de absorção luminosa k, e respectivas incertezas</i>	- 91 -
<i>Tabela 6.4 - En, compatibilidade metrológica entre espectrofotômetros</i>	- 92 -
<i>Tabela 0.1 - Fatores de transmissão $T_0(\lambda)$, $T_{100}(\lambda)$ e respectivos desvios padrão, início do ensaio</i>	- 100 -
<i>Tabela 0.2 - Fatores de transmissão de F4 e F3 e respectivos desvios padrão</i>	- 101 -
<i>Tabela 0.3 - Fatores de transmissão lidos de F2 e respectivos desvios padrão</i>	- 101 -
<i>Tabela 0.4 - Fatores de transmissão $T_0(\lambda)$, $T_{100}(\lambda)$ lidos e respectivos desvios padrão, meio do ensaio</i>	- 102 -
<i>Tabela 0.5 - Fatores de transmissão lidos de JJ93 e JL93 e respectivos desvios padrão</i>	- 102 -
<i>Tabela 0.6 - Tabela 0.V - Fatores de transmissão lidos de JN93 e respectivos desvios padrão</i>	- 103 -
<i>Tabela 0.7 - Fatores de transmissão dos 6 filtros analisados e respectivos desvios padrão, 1º dia de medições</i>	- 103 -
<i>Tabela 0.8 - Fatores de transmissão $T_0(\lambda)$, $T_{100}(\lambda)$ e respectivos desvios padrão, início do ensaio</i>	- 104 -
<i>Tabela 0.9 - Fatores de transmissão de F4 e F3 e respectivos desvios padrão</i>	- 104 -
<i>Tabela 0.10 - Fatores de transmissão de F2 e respectivos desvios padrão</i>	- 105 -
<i>Tabela 0.11 - Fatores de transmissão $T_0(\lambda)$, $T_{100}(\lambda)$ e respectivos desvios padrão, início do ensaio</i>	- 105 -
<i>Tabela 0.12 - Fatores de transmissão lidos de JJ93 e JL93 e respectivos desvios padrão</i>	- 106 -
<i>Tabela 0.13 - Fatores de transmissão lidos de JN93 e respectivos desvios padrão</i>	- 106 -
<i>Tabela 0.14 - Fatores de transmissão dos 6 filtros analisados e respectivos desvios padrão, 2º dia de medições</i>	- 107 -
<i>Tabela 0.15 - Filtros padrão e filtros certificados de tamanho standard com o Cary 5E (subcapítulo 5.3.)</i>	- 107 -
<i>Tabela 0.16 - Filtros padrão e filtros certificados de tamanho superior ao standard com o Lambda 950 5E (subcapítulo 5.4.)</i>	- 108 -
<i>Tabela 0.17 - Filtros padrão e filtros certificados de tamanho superior ao standard com o Cary 5E (subcapítulo 5.4.)</i>	- 108 -
<i>Tabela 0.18 - Especificações técnicas dos espectrofotômetros Cary 5E e Lambda 950</i>	- 109 -
<i>Tabela 0.19 - Fatores de transmissão T(%) e incertezas (U(A) e U(T)) dos filtros padrão de tamanho standard, NPL</i>	- 110 -
<i>Tabela 0.20 - Fatores de transmissão T(%) e incertezas (U(A) e U(T)) dos filtros padrão de tamanho superior ao standard, NPL</i>	- 111 -
<i>Tabela 0.21 - Resultados obtidos para o fator de transmissão do filtro de opacímetro com o Lambda 950</i>	- 124 -
<i>Tabela 0.22 - Resultados obtidos para o fator de transmissão do filtro de opacímetro com o Cary 5E</i>	- 124 -

Nomenclatura e Abreviaturas

Nomenclatura

$A \rightarrow$ Absorbância

$E_n \rightarrow$ Erro normalizado

$ER \rightarrow$ Erro relativo

$f \rightarrow$ Frequência de radiação

$K \rightarrow$ Coeficiente de absorção de luz

$L_A \rightarrow$ Comprimento ótico efetivo

$N \rightarrow$ Opacidade

$T \rightarrow$ Fator de transmissão

$T_0(\lambda) \rightarrow$ Fator de transmissão regular médio para a amostra totalmente opaca, igual a 0% T

$T_{100}(\lambda) \rightarrow$ Fator de transmissão regular médio para a amostra igual a 100% T

$T_a(\lambda) \rightarrow$ Fator de transmissão regular para a amostra/filtro padrão em estudo determinado experimentalmente

$T_a^*(\lambda) \rightarrow$ Fator de transmissão médio lido para a amostra/filtro padrão em estudo

$T_r(\lambda) \rightarrow$ Fator de transmissão verdadeiro (calibrado) da amostra em análise

$u(T_a) \rightarrow$ Incerteza resultante associada à medição para valores de fator de transmissão obtidos experimentalmente $T_a(\lambda)$

$\lambda \rightarrow$ Comprimento de onda

$\Phi_i(\lambda) \rightarrow$ Fluxo de luz incidente numa amostra/meio

$\Phi_t(\lambda) \rightarrow$ Fluxo de luz transmitido através de uma amostra/meio

Abreviaturas

BIPM \rightarrow *Bureau International des Poids et Mesures*

CGPM \rightarrow *Conférence Générale des Poids et Mesures*

CIE \rightarrow *Commission Internationale de l'Éclairage*

CIPM \rightarrow *Comité International des Poids et Mesures*

EMA → Erro máximo admissível

EURAMET → *European Association of National Metrology Institutes*

FCT → Faculdade de Ciências e Tecnologia

GUM → *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*

IOLM → *Internacional Organization of Legal Metrology*

IEC → *International Electrotechnical Commission*

IFCC → *International Federation of Clinical Chemistry and Laboratory Medicine*

ILAC → International Laboratory Accreditation Cooperation

IPQ → Instituto português da qualidade

ISO → *International Organization for Standardization*

IUPAC → *International Union of Pure and Applied Chemistry*

JCGM → *Joint Committee for Guides in Metrology*

LCM → Laboratório Central de Metrologia

LE → Laboratório de Espectrofotometria

LFR → Laboratório de Fotometria, Radiometria e Radiofrequências

LNM → Laboratório Nacional de Metrologia

NIR → Zona do espectro correspondente à zona do infravermelho próximo

NPL → *National Physical Laboratory*

OIML → *Organisation Internationale de Métrologie Légale*

SI → Sistema Internacional de Unidades

SPQ → Sistema português da qualidade

UV → Zona do espectro correspondente à zona do ultravioleta

VIM → Vocabulário Internacional de Metrologia

Vis → Zona do espectro correspondente à zona do visível

PT → Procedimento Técnico

1. Introdução e Enquadramento

1.1. Enquadramento e Objetivos da Dissertação

Esta dissertação foi elaborada no âmbito de um estágio realizado no Departamento de Metrologia (DMET) do IPQ (ver figura 1.1), mais especificamente no Laboratório de Espectrofotometria (LE) do Laboratório de Fotometria, Radiometria e Radiofrequências (LFR).



Figura 1.1 - Instituto Português da Qualidade

Este laboratório responsabiliza-se pelo desenvolvimento dos padrões metrológicos nacionais de fotometria e de Índice de Refração, pela manutenção do padrão nacional da candela, pela realização ensaios de controlo metrológico e de calibrações. Está ainda incumbida ao LFR, a participação em comparações interlaboratoriais e respetiva coordenação, assim como também lhe compete apoiar a metrologia legal [1].

Assim sendo, uma vez que presta um serviço fundamental à qualidade, surge, entre outras, no Laboratório de Espectrofotometria, a necessidade de *que* regularmente sejam feitos estudos que visem a validação e possível melhoramento da metodologia aí desenvolvida. Esta metodologia inclui a calibração de dois instrumentos de medição de elevada qualidade, o Lambda 950 da *Perkin Elmer* e o Cary 5E da *Varian*, e é utilizada para medições de fatores de transmissão regular.

Os objetivos principais deste trabalho incluíam inicialmente:

- Ambientação à metrologia de espectrofotometria, às práticas de laboratório e tratamento de resultados;
- Otimização da calibração dos dois espectrofotómetros em fator de transmissão regular, com filtros padrão em dois tamanhos diferentes;
- Certificação de amostras existentes no Laboratório de Espectrofotometria, com dois tamanhos diferentes e densidades óticas variadas.

Visando a rastreabilidade metrológica dos resultados obtidos, foi feita a adaptação dos procedimentos já existentes e utilizados em trabalhos realizados recentemente neste mesmo âmbito no LFR [2][3][4].

Para a calibração de ambos os espectrofotômetros, utilizaram-se filtros padrão de vidro de tamanho *standard* (33 mm x 10 mm) e também filtros padrão de tamanho superior ao *standard* (50 mm x 50 mm), ambos certificados pelo Laboratório Primário de Espectrofotometria do Instituto Nacional de Metrologia do Reino Unido, o *National Physical Laboratory* (NPL). Validaram-se os resultados e analisaram-se outros materiais de referência disponíveis no Laboratório de Espectrofotometria do IPQ (de tamanho *standard* e de tamanho superior ao *standard*). Posteriormente, foram devidamente corrigidos os fatores de transmissão dessas amostras, segundo a nova definição de calibração, presente no Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM3).

Apresentam-se neste trabalho os resultados de medição e fatores de transmissão corrigidos que certificam os filtros analisados, referidos.

Procedeu-se também à comparação entre resultados de fator de transmissão para os materiais de referência de tamanho superior corrigidos de acordo com a reta de calibração obtida com filtros padrão de tamanho idêntico, e quando corrigidos de acordo com a reta de calibração obtida com filtros padrão de tamanho *standard*. O objetivo era a otimização de tempo, ou seja, verificar se quando se pretende certificar amostras com tamanhos superiores ao *standard*, se se poderia calibrar os espectrofotômetros com filtros padrão de tamanho *standard*, uma vez que o procedimento é mais prático e menos moroso.

Ainda no decurso do desenvolvimento desta tese, surgiu a oportunidade de aplicar a experiência obtida ao caso prático de um filtro de opacímetro fornecido pelo LabMetro do ISQ. Como tal, apresentam-se ainda nesta dissertação, os resultados obtidos com ambos os espectrofotômetros, respetiva análise e comparação entre eles, para um filtro de opacímetro.

1.2. Estrutura da Dissertação

A presente dissertação está dividida em sete capítulos principais, devidamente divididos em subcapítulos, que por sua vez se encontram quando necessário, seccionados. De seguida, expõe-se uma breve descrição de cada um dos principais capítulos.

O capítulo 1, Introdução, refere as necessidades subjacentes a este trabalho, os objetivos que lhes são inerentes e as etapas de trabalho. Quanto à metrologia: dá a conhecer o conceito de metrologia, descrevendo cada uma das suas categorias, assim como um pouco da sua história e as estruturas que compõem o panorama da qualidade nacional, como o IPQ e o SPQ. Abordam-se

também importantes documentos para a prática da metrologia, como o Vocabulário Internacional de Metrologia VIM2012, e o *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, GUM.

No capítulo 2, Incertezas de Medição, é descrito o processo de avaliação e determinação de incertezas de medição, baseado na versão mais recente do GUM.

No capítulo 3, Espectrofotometria, são dados a conhecer os fundamentos principais, aplicações e instrumentos utilizados, inerentes a esta ciência. São também referidos e descritos os instrumentos utilizados, as condições de trabalho, os procedimentos e os métodos utilizados para calibração dos espectrofotómetros e medição de fator de transmissão regular no LE.

No capítulo 4, Procedimento Experimental, avalia-se o método utilizado no LE para medir fatores de transmissão regular, analisando algumas amostras de tamanho *standard* e procede-se ao cálculo das incertezas resultantes. Faz-se a verificação da compatibilidade metrológica dos resultados de medição obtidos pelos dois instrumentos disponíveis, com o intuito de demonstrar que os métodos de ensaio executados conduzem a resultados credíveis e adequados à qualidade pretendida. São calibrados dois espectrofotómetros, através de filtros padrão de tamanho *standard* e de tamanho superior ao *standard*, explicitando os procedimentos a seguir para tal, assim como o tratamento dos dados adquiridos. São posteriormente analisadas e certificadas amostras e apresentam-se os valores de fator de transmissão corrigidos de acordo com as calibrações efetuadas.

No capítulo 5, aplica-se a experiência e conhecimentos adquiridos ao longo do trabalho, analisando o fator de transmissão regular de um filtro de opacímetro, com ambos os espectrofotómetros, analisando os erros máximos admissíveis e comparando os resultados obtidos com ambos os espectrofotómetros.

E finalmente, o capítulo 6, apresenta as conclusões mais significativas que resultam dos estudos e resultados apresentados, focando os pontos mais importantes do trabalho realizado.

1.3. Sistema Português da Qualidade

O Sistema Nacional de Gestão da Qualidade (SNGQ), foi instituído em Portugal em 1983, pelo Decreto-Lei nº 165/83. Mais tarde, em 1993, o Sistema Português da Qualidade (SPQ) veio substituir o SNGQ [8].

O Sistema Português da Qualidade engloba o conjunto integrado de entidades e organizações inter-relacionadas e interatuantes que, seguindo princípios, regras e procedimentos (aceites internacionalmente), dinamiza a qualidade em Portugal, assegurando desta forma a coordenação dos três subsistemas da Normalização, da Metrologia e da Qualificação, com vista ao desenvolvimento sustentado do País e ao aumento da qualidade de vida da sociedade em geral (Artigo 4º do Decreto-Lei n.º 71/2012 de 21 de Março), [9][10].

Resumidamente, o Subsistema da Metrologia servirá para garantir o rigor e a exatidão das medições realizadas, assegurando a sua comparabilidade e rastreabilidade, a nível nacional e internacional, e a realização, manutenção e desenvolvimento dos padrões das unidades de medida; o Subsistema da Normalização enquadra as atividades de elaboração de normas e outros documentos de carácter normativo de âmbito nacional, europeu e internacional; o Subsistema da Qualificação enquadra as atividades da acreditação, da certificação e outras de reconhecimento de competências e de avaliação da conformidade, no âmbito do SPQ [10].

O funcionamento do SPQ rege-se segundo alguns princípios enumerados seguidamente:

1. Credibilidade e transparência – isto é, baseia-se em regras e métodos conhecidos e aceites a nível nacional ou estabelecidos por consenso internacional;
2. Horizontalidade e universalidade, sendo que poderá abranger todos os setores de atividade da sociedade, assim como os respetivos agentes económicos e resultados em qualquer setor;
3. Transversalidade da dimensão de género, que visa contribuir para a igualdade entre mulheres e homens;
4. Coexistência - podem aderir ao SPQ todos os sistemas sectoriais ou entidades que demonstrem cumprir as exigências e regras estabelecidas, tendo em vista que o seu funcionamento contribua para a igualdade de oportunidades e para o desenvolvimento sustentado;
5. Descentralização, assentando na autonomia de atuação das entidades que o compõem e no respeito pela unidade de doutrina e ação do Sistema no seu conjunto.
6. Adesão livre e voluntária por cada entidade [9][10].

1.3.1. Instituto Português da Qualidade

O Instituto Português da Qualidade, IPQ, foi criado em 1986 através do Decreto-Lei nº 183/86 de 12 de Julho, como um organismo gestor e coordenador do SPQ, ou seja, como o organismo nacional que de facto se responsabilizaria pelas atividades de normalização, certificação e metrologia. Tem sede em Caparica, no Concelho de Almada (figura 1.2) [9].



Figura 1.2 – IPQ, Caparica

Após alguns enquadramentos legais ao longo dos anos, o IPQ viu acrescidas as suas atribuições e responsabilidades ao nível da promoção institucional da qualidade em Portugal. Desta forma, assumindo-se como um agente privilegiado de mudança no país (quer ao nível da economia interna, quer ao nível da competitividade internacional) o IPQ tem como missão: promover a qualidade em Portugal, criar e disponibilizar a infraestrutura indispensável para potenciar a prática de melhores processos e métodos de gestão pela qualidade; gerir e coordenar o Sistema Português da Qualidade (SPQ); ser o Organismo Nacional de Normalização e a Instituição Nacional de Metrologia [9][11].

A organização interna dos serviços do IPQ, está esquematizada abaixo na figura 1.3 [9]:



Figura 1.3 - Organograma atual do IPQ

Fazendo referência ao DMET, há que falar sobre o IPQ enquanto Laboratório Nacional de Metrologia (LNM). O LNM tem como missão assegurar o rigor e a rastreabilidade das medições no território nacional, através dos padrões de medida necessários à indústria e à sociedade portuguesa e contribuir para a construção de uma liderança metrológica europeia. Este compreende o Laboratório de Aceleração e Vibrações, o Laboratório de Comprimento, o Laboratório de Eletricidade, o Laboratório de Massa e Grandezas Derivadas, o Laboratório de Propriedade de Líquidos, o Laboratório de Quantidade de Matéria, o Laboratório de Temperatura, o Laboratório de Tempo e Frequência, o Laboratório de Volume e, finalmente, o Laboratório de Fotometria, Radiometria e Radiofrequências (LFR, no qual se encontra o Laboratório de Espectrofotometria, onde a atividade subjacente a este trabalho foi desenvolvida) [11].

1.3.1.1. Laboratório de fotometria, radiometria e radiofrequências

Este laboratório presta serviços em três domínios principais: fotometria, radiometria e radiofrequências. Divide-se ainda em quatro laboratórios principais: laboratório de fotometria, laboratório de espectrofotometria, laboratório de refratometria e o laboratório de cinemometria. Nos domínios da Fotometria e Radiometria, o LFR responsabiliza-se pelo desenvolvimento dos padrões metrológicos nacionais de fotometria. Compete-lhe ainda a manutenção do padrão nacional da candela, a realização de calibrações, a participação e coordenação de comparações interlaboratoriais e por fim, apoiar a metrologia legal.

No que toca à refratometria, o Laboratório presta-se ao desenvolvimento de padrões nacionais de Índice de Refração, à realização de calibrações de refratómetros para fase líquida, certificações de soluções padrão de refratómetros e ensaios de controlo metrológico dos mesmos.

No domínio das Radiofrequências, o Laboratório efetua os ensaios de controlo metrológico dos cinemómetros (que são utilizados para fiscalização dos limites de velocidade rodoviária) e a calibração dos mesmos, como os recetores GPS (utilizados como instrumentos de medição de velocidade de veículos rodoviários)[12].

1.3.1.2. Laboratório de espectrofotometria

O Laboratório de Espectrofotometria (LE) presta serviços de calibração à indústria e outros Laboratórios de Metrologia Nacional, disponibilizando serviços de calibração de espectrofotómetros e de certificação de padrões de fatores de transmissão ou de fatores de reflexão [1].



Figura 1.4 - Laboratório de espectrofotometria do LFR

Existem dois espectrofotômetros neste laboratório, um espectrofotômetro padrão, o modelo Lambda 950 da marca Perkin Elmer, que permite medir fatores de transmissão e de reflexão regulares, e um outro espectrofotômetro secundário, o modelo Cary 5E, da marca Varian, que permite obter fatores de transmissão regular, ambos, na zona UV/Vis e NIR do espectro.

A descrição do método utilizado no laboratório, encontra-se disponível online, na página do IPQ, num texto sucinto e simples que o descreve da seguinte maneira: “Comparar os valores de fatores de transmissão regular medidos pelo espectrofotômetro em calibração com os valores de referência destes fatores de transmissão regular, após ter efetuado a comparação dos valores medidos de comprimentos de onda pelo espectrofotômetro com os respectivos valores de referência.” [12].

2. Metrologia



2.1. Categorias da Metrologia

A metrologia é, de forma muito sucinta, a ciência das medições. Por se tratar de uma ciência tão abrangente e necessária em tantas atividades humanas, a metrologia engloba todos os aspetos teóricos e práticos de todas as medições que são realizadas nas mais diversas ciências e tecnologias[5].

Além da aplicação trivial da metrologia no estudo e padronização dos pesos e medidas e na implementação de sistemas de unidades (como é exemplo o caso do SI), a metrologia também se aplica em diversos processos de produção visando garantir a qualidade de produtos e serviços por intermédio de ensaios destrutivos e não-destrutivos e da aferição de grandezas físicas com o uso de instrumentos de medição, além da própria calibração desses instrumentos, (sejam eles analógicos ou digitais)[5].

Basicamente, a metrologia está dividida em três categorias, com diferentes níveis de complexidade e exatidão: metrologia científica (ou fundamental), metrologia industrial (ou aplicada) e metrologia legal [6]. Na tabela 2.1 estão esquematizadas as categorias da metrologia referidas.

Tabela 2.1 Categorias da Metrologia [2]

A Metrologia Científica (ou Fundamental)	A Metrologia Industrial (ou Aplicada)	A Metrologia Legal
Utilidade		
<ul style="list-style-type: none"> Investigação, desenvolvimento, demonstração; 	<ul style="list-style-type: none"> Controlo de processos produtivos e dos produtos. 	<ul style="list-style-type: none"> Legislação, controlo metrológico.
		
<ul style="list-style-type: none"> Unidades de medida; Materialização de grandezas. 	Integração dos meios metrológicos: <ul style="list-style-type: none"> Empresas Laboratórios 	Áreas de ação: <ul style="list-style-type: none"> Comércio Saúde Segurança Defesa do consumidor Ambiente Economia de energia
		
Padrões	Cadeias hierarquizadas de padrões	Padrões legais

2.1.1. Domínios da metrologia científica e aplicada:

A metrologia fundamental está dividida em dez domínios técnicos, definidos pelo EUROMET. Na tabela 2.2 abaixo, estão explicitados os domínios e subdomínios (apesar de não haver nenhuma definição formal de cada um dos subdomínios) [6].

Tabela 2.2. Domínios, subdomínios e níveis diferentes importantes dos padrões de medição [2].

Domínio	Subdomínio	Padrões importantes de medição
Massa e grandezas derivadas	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Medição de massa ✓ Força e Pressão ✓ Volume e Densidade ✓ Viscosidade 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ padrões de massa, balanças ✓ células de carga, ensaios de força ✓ vidraria de laboratório, ✓ densímetros
Elettricidade e Magnetismo	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Elettricidade DC ✓ Elettricidade AC ✓ Elettricidade HF ✓ Alta corrente e tensão alta 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ efeitos <i>Josephson</i> e <i>Klitzing</i> ✓ conversores AC/DC, ✓ calorímetros ✓ transformadores de medida de tensão, etc.
Comprimento	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Comprimento de onda e interferometria ✓ Medições angulares ✓ Forma ✓ Qualidade de superfície 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ lasers estabilizados ✓ blocos padrão, escalas lineares ✓ autocolimadores, mesas indexadas ✓ padrões de rugosidade
Tempo e frequência	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Medição do tempo ✓ Frequência 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ relógio atômico de césio, ✓ instrumentos de medição de tempo ✓ lasers.
Termometria	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Medição da temperatura por contacto ✓ Medição da temperatura sem contacto ✓ -Humidade 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ termómetros de gás, ✓ corpos negros de alta temperatura ✓ -medidores do ponto de orvalho, ✓ higrómetros
Radiações ionizantes e Radioatividade	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Dose absorvida, produtos industriais de alto nível ✓ Dose absorvida, produtos de medicina ✓ Proteção da radiação ✓ Radioatividade 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ calorímetros, dosímetros ✓ câmaras de ionização ✓ feixes/campos de referência de radiação ✓ fontes certificadas de radiação
Fotometria e Radiometria	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Radiometria ótica ✓ Fotometria ✓ Colorimetria ✓ Fibras óticas 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ radiómetro criogénico, ✓ detetores ✓ detetores da região do visível, ✓ foto díodos de silício ✓ materiais de referência - fibras Au
Caudal	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Fluxo de gás, água ou líquidos que não água; ✓ Fluxo de água ✓ Anemometria 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ gasómetros, contadores de gás ✓ -padrão de volume, ✓ Anemómetros
Acústica, ultrassons e vibração	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Acústica em gases ✓ Aceleração ✓ Medidas de acústica em líquidos ✓ Ultrassons 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Microfones ✓ Acelerómetros ✓ Hidrofones ✓ medidores de potencial
Quantidade de matéria	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Química ambiental ✓ Química de produtos alimentares 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ materiais puros ✓ materiais de referência certificados

2.1.2. Metrologia legal

Esta categoria da metrologia surgiu da necessidade de assegurar transações comerciais fiáveis: proteger os cidadãos das consequências de medições incorretas (em transações comerciais, oficiais, em ambientes laborais, etc.). É portanto o ramo da metrologia responsável pelo controlo metrológico e pela elaboração da legislação metrológica [6][7].

A responsabilidade de garantir a credibilidade das medições efetuadas recai sobre o Estado e os instrumentos utilizados deverão garantir medições corretas nas condições de utilização, durante todo o período de utilização, dentro de certos erros máximos admissíveis [6].

O controlo metrológico é normalmente exercido sobre instrumentos de medição utilizados nas mais variadas áreas: operações comerciais, fiscais ou salariais, saúde, segurança, proteção do ambiente, quantidades dos produtos pré-embalados, economia de energia [7].

É de notar que nesta categoria é de facto importante ter em conta o erro máximo admissível, ao contrário do que acontece nas categorias científica e aplicada da metrologia, em que é importante ter em conta o erro de medição [7].

2.2. Vocabulário Internacional de Metrologia – VIM 2012

Em toda a ciência existente, é necessário um vocabulário que a caracterize, e que seja de certa forma, universal, isto é, que possa ser compreendido por todos os intervenientes que pretendam expor e discutir ideias e resultados relativos a essa mesma ciência. A metrologia, é logicamente, uma ciência, que como qualquer outra, tem um vocabulário muito específico e próprio.

Neste contexto da metrologia mundial, surgiu o VIM, na segunda metade do século XX, com o intuito de permitir que houvesse, no âmbito da metrologia e da instrumentação, uma harmonização internacional da terminologia e definições utilizadas. A adoção deste documento, em conjunto com o GUM (Guia para a Expressão da Incerteza de Medição, de 1993) e o Guia ISO 25 (1978), foi nesse período um auxílio para a evolução e a dinâmica do processo de globalização das sociedades tecnológicas, assim como para a harmonização dos procedimentos e da expressão dos resultados no mundo da medição, contribuindo assim para uma maior integração dos mercados.

A versão do VIM que servirá de referência bibliográfica neste trabalho, é uma primeira edição luso-brasileira, que corresponde à 3ª edição internacional do VIM (*International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms* JCGM 200:2012), edição bilíngue em

inglês e francês, publicada em 2012 pelo JCGM (*Joint Committee for Guides in Metrology*), o comité para guias de metrologia do BIPM (*Bureau International des Poids et Mesures*)[13].

2.2.1. Conceitos importantes do VIM 2012

No âmbito deste trabalho, vários termos e definições, presentes no VIM 2012, são de extrema importância e como tal, a sua compreensão é indispensável. Enumeram-se alguns dos conceitos importantes a reter:

1. Grandeza, grandeza de base, dimensão de uma grandeza e unidade de medida:

Grandeza é a propriedade de um fenómeno de um corpo ou de uma substância, que pode ser expressa quantitativamente sob a forma de um número e de uma referência.

Grandeza de base é a grandeza de um subconjunto escolhido, por convenção, de um dado sistema de grandezas, no qual nenhuma grandeza do subconjunto possa ser expressa em função das outras.

A dimensão de uma grandeza é a expressão da dependência de uma grandeza em relação às grandezas de base de um sistema de grandezas, na forma de um produto de potências de fatores correspondentes às grandezas de base, omitindo-se qualquer fator numérico.

Unidade de medida é a grandeza escalar real, definida e adotada por convenção, com a qual qualquer outra grandeza da mesma natureza pode ser comparada para expressar, na forma de um número, a razão entre as duas grandezas. Esquemáticamente na tabela 2.3 teremos:

Tabela 2.3 Correspondência entre Grandeza de base, símbolo e unidade de medida

Grandeza de base	Símbolo da dimensão	Unidade de medida (SI)
Comprimento	L	M (metro)
Massa	M	Kg (quilograma)
Tempo	T	S (segundo)
Corrente eléctrica	I	A (ampere)
Temperatura termodinâmica	Θ	K (kelvin)
Quantidade de matéria	N	Mol (mole)
Intensidade Luminosa	J	Cd (candela)

Por exemplo a dimensão da grandeza força, F, será representada por:

$$\text{Dim (F)} = \text{LMT}^{-2}$$

As grandezas de base subjacentes serão o comprimento, massa e tempo, e a sua unidade de medida será o N (newton) – kg.m/s².

2. Propriedade qualitativa

Propriedade de um fenómeno, corpo ou substância, a qual não pode ser expressa quantitativamente (como por exemplo, a cor de uma amostra).

3. Medição

Processo de obtenção experimental de um ou mais valores que podem ser, razoavelmente, atribuídos a uma grandeza. Não se aplica a propriedades qualitativas, implica a comparação de grandezas ou a contagem de entidades e pressupõe uma descrição da grandeza que seja compatível com o uso pretendido de um resultado de medição, segundo um procedimento de medição e com um sistema de medição calibrado que opera de acordo com o procedimento de medição especificado, incluindo as condições de medição.

4. Calibração

Operação que estabelece, sob condições especificadas, num primeiro passo, uma relação entre os valores e as incertezas de medição fornecidos por padrões e as indicações correspondentes com as incertezas associadas; num segundo passo, utiliza esta informação para estabelecer uma relação visando a obtenção de um resultado de medição a partir de uma indicação. Esta deverá ser expressa por meio de uma declaração, uma função de calibração, um diagrama de calibração, uma curva de calibração ou ainda uma tabela de calibração. Em alguns casos, pode consistir numa correção aditiva ou multiplicativa da indicação com uma incerteza de medição associada. O ajuste de um sistema de medição, frequentemente denominado de maneira imprópria de “auto-calibração”, não deve ser confundido com a calibração em si. Alguns equipamentos, antes de serem utilizados em determinados ensaios de medição, efetuam automaticamente uma “auto-calibração” que é de facto apenas um ajuste do sistema.

5. Reprodutibilidade de medição

Prende-se com a fidelidade ou precisão associadas a uma medição conforme um conjunto de condições de reprodutibilidade. Condições estas que incluem: diferentes locais, diferentes operadores, diferentes sistemas de medição e medições repetidas no mesmo objecto ou em objectos similares. Na medida do possível, é conveniente que sejam sempre expressas as condições que de facto mudaram e aquelas que não sofreram qualquer alteração.

6. Repetibilidade de medição

Ao contrário da reprodutibilidade de medição, a repetibilidade visa a fidelidade ou precisão de medição sob um conjunto de condições de repetibilidade, que incluem: o mesmo procedimento de

medição, os mesmos operadores, o mesmo sistema de medição, as mesmas condições de operação e o mesmo local, assim como medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares durante um curto período de tempo.

7. Rastreabilidade metrológica:

Propriedade de um resultado de medição pela qual tal resultado pode ser relacionado a uma referência através de uma cadeia ininterrupta e documentada de calibrações, cada uma contribuindo para a incerteza da medição.

8. Padrão de medição (*measurement standard*)

Realização da definição de uma dada grandeza, com um valor determinado e uma incerteza de medição associada, utilizada como referência. Existem padrões de medição nacionais e internacionais, que, sendo ambos reconhecidos por uma entidade nacional ou pelos signatários de um acordo internacional (respectivamente), servirão como base para atribuir valores a outros padrões de medição. Isto acontecerá, dentro de um estado ou economia ou a nível mundial, quer se trate de um padrão de medição nacional ou internacional, respectivamente. Um padrão de medição serve frequentemente de referência na obtenção de valores medidos e incertezas de medição associadas para outras grandezas da mesma natureza, estabelecendo assim uma rastreabilidade metrológica através da calibração de outros padrões, instrumentos ou sistemas de medição.

3. Incertezas de Medição

3.1. *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement - GUM*

Como referido anteriormente, um dos documentos indispensáveis aquando da evolução metrológica, a partir da segunda metade do século XX, para a harmonização dos procedimentos e expressão dos resultados no mundo da metrologia, a nível internacional, terá sido o GUM.

A importância deste documento, prende-se com a necessidade expressar a qualidade de resultados de medição. Quando reportamos um resultado de medição de uma quantidade, é obrigatório que uma indicação qualitativa do resultado seja dada, para que quem receba essa informação, possa de facto utilizá-la de forma fiável. De outra forma, não se poderia proceder a comparação de resultados obtidos, quer entre eles, quer com, por exemplo, valores de referência presentes em certificados. Portanto, verificou-se que seria necessário implementar um procedimento de simples compreensão, que caracterizasse a qualidade de um resultado de medição, de forma a possibilitar a avaliação da incerteza a ele associado[14][15].

Assim, reconhecendo a falta de coerência na expressão de incertezas de medição, em 1977, o Comité Internacional de Pesos e Medidas (a autoridade máxima em metrologia, no mundo, *Comité International des Poids et Mesures*, CIPM), requereu ao *Bureau International des Poids et Mesures* (BIPM), que em cooperação com os Laboratórios Nacionais de Metrologia, formassem uma resolução do problema. O BIPM preparou então um questionário que abrangesse todas as questões relacionadas com este problema, distribuiu-o por 32 laboratórios de metrologia, e em 1979 recebeu as respostas de 21 laboratórios. Quase todos os laboratórios concordaram que de facto era importante conceber um procedimento internacionalmente aceite, para a expressão da incerteza de medição e para a combinação de vários componentes de incerteza em uma única incerteza. Mais tarde, as entidades BIPM, IEC, ISO e o OIML, nomearam um grupo de peritos, que foi incumbido de desenvolver este guia, GUM, que providenciaria regras para a expressão da incerteza de medição para o uso na padronização, calibração, acreditação de laboratórios, e serviços de metrologia [14].

Neste trabalho, a versão utilizado do GUM foi editada em 2008, e apenas algumas correcções necessárias foram introduzidas, pelo JCGM/ WG1, à versão anteriormente editada em 1995 [14].

O *Joint Committee for Guides in Metrology* (JCGM), presidido pelo Director do BIPM, foi criado em 1997, pelas sete entidades que tinham previamente em 1993 desenvolvido o GUM e o VIM. O JCGM é então formado pelo BIPM, a *International Electrotechnical Commission* (IEC), a *International Federation of Clinical Chemistry and Laboratory Medicine* (IFCC), o *International Laboratory Accreditation Cooperation* (ILAC), a *International Organization for Standardization*

(ISO), a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), a *International Union of Pure and Applied Physics* (IUPAP), e a *Organisation Internationale de Métrologie Légale* (OIML)[15].

Pode dizer-se que o conceito de incerteza, como um atributo quantitativo, é relativamente novo na história da medição, apesar de o erro e a sua análise, fazerem parte da ciência da medição, há já algum tempo.

Hoje em dia, já se reconhece que, mesmo quando todos os componentes do erro foram avaliados e as respetivas correcções aplicadas aos resultados, existe sempre ainda uma incerteza relativa a essa correcção no resultado final, ou seja - não se sabe exactamente quão bem o resultado final de uma medição representa o verdadeiro valor da grandeza que foi medida [14][15].

A mensuranda, trata-se da grandeza que se pretende medir, e a incerteza de medição, é o parâmetro que caracteriza a dispersão dos valores que lhe são atribuídos [13]. As imperfeições associadas a uma medição, geram erros no resultado final da medição, que segundo o VIM, serão compostos por dois fatores: o erro sistemático, que em medições repetidas, permanece constante ou varia de forma previsível, e o erro aleatório, que contrariamente ao sistemático, varia de forma imprevisível. Um valor de referência para um erro sistemático, corresponde a um valor verdadeiro, ou um valor medido de um padrão com incerteza de medição desprezável, enquanto que o valor de referência para um erro aleatório é a média que resultaria de um número infinito de medições repetidas da mesma mensuranda [13].

A resultante do erro de medição, ε , é no fundo, a diferença entre o valor medido, V_M , e o valor que representa a dimensão da verdadeira grandeza, V_R .

$$\varepsilon = V_M - V_R \quad \text{Equação 3-1}$$

Onde ε é o erro de medição, V_M , o valor medido e V_R o valor da verdadeira grandeza.

3.2. Expressão das Incertezas de Medição

Para se proceder à expressão da incerteza de uma determinada medição, utiliza-se geralmente, o procedimento descrito no GUM. Os passos que descrevem o referido procedimento são [14]:

1. Exprimir em termos matemáticos a dependência da mensuranda Y em relação às grandezas de entrada x_i , uma vez que a maioria das vezes, a mensuranda Y não é medida diretamente, e sim determinada a partir de uma função de N outras quantidades (X_1, X_2, \dots, X_N), como na equação 3-2.

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N) \quad \text{Equação 3-2}$$

Onde Y é a mensuranda, e X_1, X_2, \dots, X_N , as N quantidades das quais esta depende.

Cada uma das N variáveis, pode ela própria ser uma mensuranda e função de outras quantidades. Nestes casos, a função f tornar-se-á demasiado complexa, impossibilitando por vezes a sua escrita analítica, sendo que poderá ainda ser determinada apenas experimentalmente, ou por vezes, tratar-se de um algoritmo informático que deverá ser avaliado numericamente, a cada medição.

As grandezas de entrada, X_1, X_2, \dots, X_N , podem ser colocadas em duas categorias diferentes: podem ser grandezas cujos valores são determinados aquando da medição - ou por uma única ou várias observações, ou por experiência em observações anteriores, ou correcções aplicadas aos valores lidos pelo instrumento de medição, ou ainda por correcções que dependem das condições externas tais como temperatura ambiente, humidade relativa, pressão, etc; podem ser grandezas cujos valores provêm de fontes externas (como por exemplo, de padrões de medição calibrados, materiais de referência certificados ou dados de referência presentes em manuais).

1. Todos os componentes da incerteza deverão ser listados;
2. Dever-se-á avaliar o tipo de incerteza (Tipo A ou Tipo B);
3. Calcular a incerteza-padrão para cada componente da incerteza;
4. Calcular os respetivos coeficientes de sensibilidade;
5. Proceder, se necessário, ao cálculo das co-variâncias;
6. Calcular a incerteza combinada;
7. Calcular o fator de expansão k ;
8. Determinar a incerteza expandida, que se obtém multiplicando a incerteza combinada pelo fator de expansão k .

3.2.1. Avaliação das incertezas-padrão do tipo A e do tipo B

A incerteza de medição associada às estimativas das grandezas de entrada é avaliada de acordo com o método de avaliação “Tipo A” ou “Tipo B” [16]

- Método de avaliação da incerteza-padrão de Tipo A: Avaliação da incerteza pela análise estatística de séries de observações. A incerteza-padrão é o desvio-padrão experimental da média.
- Método de avaliação da incerteza-padrão de Tipo B: Avaliação de incerteza por outros meios que não os da análise estatística de séries de observações. A estimativa da incerteza-padrão é baseada noutro conhecimento científico, por exemplo através de certificados de calibração, materiais de referência certificados ou especificações técnicas dos fabricantes [10][11].

i. Método de avaliação da incerteza-padrão do Tipo A

Na maioria dos casos, a melhor estimativa disponível do valor esperado μ_q de uma grandeza q que varia aleatoriamente e para a qual n observações independentes q_k foram obtidas sob as mesmas condições de medição, é a média aritmética das n observações, \bar{q} [14]:

$$\bar{q} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n q_k \quad \text{Equação 3-3}$$

As observações individuais q_k diferem em valor por causa de variações aleatórias nas grandezas de influência, ou efeitos aleatórios. A variância experimental das observações, que estima a variância σ^2 da distribuição de probabilidade de q , é dada pela equação 3-4, e o seu desvio-padrão experimental, é dado pela equação 3-5:

$$s^2(q_k) = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (q_j - \bar{q})^2 \quad \text{Equação 3-4}$$

$$s^2(\bar{q}) = \frac{s^2(q_k)}{n} \quad \text{Equação 3-5}$$

Estas equações caracterizam a variabilidade dos valores q_k observados ou, mais especificamente, a sua dispersão em torno da sua média, \bar{q} .

ii. Método de avaliação da incerteza-padrão do Tipo B

Neste método, para uma estimativa x_i de uma grandeza de entrada X_i que não tenha sido obtida através de observações repetidas, a variância estimada associada $u^2(x_i)$ ou a incerteza-padrão $u(x_i)$ são avaliadas pelo conhecimento científico em vez de através de uma análise estatística. Este discernimento científico apoia-se num conjunto de informações sobre a possível variabilidade de X_i , tais como [14] :

- Dados de medições prévias;
- Experiência com ou conhecimento geral do comportamento e das propriedades de materiais e instrumentos relevantes;
- Especificações do fabricante;
- Dados fornecidos em certificados de calibração e outros certificados;
- Incertezas atribuídas a dados de referência extraídos de manuais.

Uma avaliação do Tipo B da incerteza-padrão pode ser tão confiável como uma avaliação do Tipo A, principalmente quando numa situação de medição, uma avaliação do Tipo A é baseada em um número comparativamente pequeno de observações estatisticamente independentes[14].

A incerteza-padrão $u(x_i)$ quando dada deve ser adotada, senão deve ser calculada a partir de dados inequívocos ou avaliada com base na experiência [17].

Quando apenas se podem estimar os limites de variabilidade de X_i , (isto é, saber que a probabilidade de o valor de X_i estar dentro do intervalo $[a_- ; a_+]$, é igual a um, e a probabilidade de que X_i esteja fora deste intervalo é nula) e não há conhecimento específico sobre os valores possíveis de X_i dentro desse intervalo, pode apenas supor-se que é igualmente provável que X_i seja qualquer valor no intervalo. Assim sendo, deve-se utilizar-se uma distribuição uniforme ou retangular de valores possíveis, como se vê na figura 3.1.

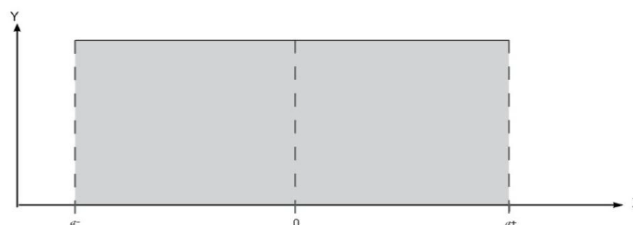


Figura 3.1 Distribuição Retangular

Então, x_i , o valor esperado de X_i , é o ponto médio no intervalo (equação 3-6). A respetiva variância associada é dada pela equação 3-7 [17]

$$x_i = \frac{1}{2} \cdot (a_+ - a_-) \quad \text{Equação 3-6}$$

$$u^2(x_i) = \frac{1}{12} \cdot (a_+ - a_-)^2 \quad \text{Equação 3-7}$$

Quando a diferença entre os limites superior e inferior ($a_+ - a_-$), é igual a $2a$, obtém-se a equação 3-8:

$$u^2(x_i) = \frac{1}{3} \cdot a^2 \quad \text{Equação 3-8}$$

As raízes quadradas positivas de cada uma das equações das variâncias, 3-7 e 3-8, fornecem-nos então, as incertezas-padrão.

Por outro lado, se inicialmente for do nosso conhecimento que os valores centrais da grandeza apresentam uma maior probabilidade de ocorrência quando comparados com os valores limite, deverá ser usada uma distribuição triangular (ver figura 3.2) ou uma distribuição normal – gaussiana (ver figura 3.3).

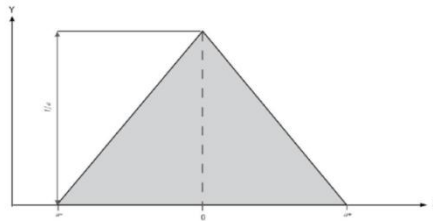


Figura 3.2 Distribuição Triangular

A incerteza padrão tomará a forma da equação 3-9 [11]:

$$u(x_i) = \frac{1}{\sqrt{6}} \quad \text{Equação 3-9}$$

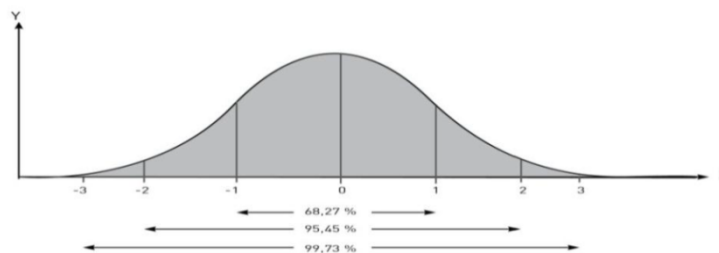


Figura 3.3 Distribuição normal

Se a estimativa de x_i for retirada de uma especificação de um fabricante, certificado de calibração ou de outras incertezas-padrão, e a sua incerteza citada é afirmada como sendo um particular múltiplo de um desvio-padrão, a incerteza-padrão $u(x_i)$ é obtida através da divisão desse valor de incerteza, a , pelo valor do fator de expansão, k , tal como mostra a equação seguinte, 3-10 [11]:

$$u(x_i) = \frac{a}{k} \quad \text{Equação 3-10}$$

3.3. Incerteza-padrão da estimativa da grandeza de saída, y .

A incerteza padrão de y (sendo que y é a estimativa da mensuranda Y) é obtida pela combinação das incertezas-padrão das estimativas de entrada, e como tal, denominada de incerteza padrão combinada e representada por $u_c(y)$. Esta incerteza é calculada conforme a interdependência entre as grandezas de entrada x_1, x_2, \dots, x_N : elas tanto poderão ser independentes (ou não correlacionadas), ou correlacionadas.

Para o primeiro caso, consideram-se as séries de medições que foram realizadas com diferentes sistemas de medição e a incerteza padrão combinada $u_c(y)$ é a raiz quadrada positiva da variância combinada $u_c^2(y)$, que é dada pela equação 3-10:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) \quad \text{Equação 3-11}$$

Nesta equação, as derivadas parciais $\partial f / \partial x_i$ são iguais a $\partial f / \partial X_i$ avaliadas para $X_i = x_i$. Estas derivadas, frequentemente denominadas coeficientes de sensibilidade, descrevem como a estimativa de saída y , varia com alterações nos valores das estimativas de entrada x_1, x_2, \dots, x_N . Pode então reescrever-se a equação anterior como:

$$u_i(y) = c_i u(x_i) \quad \text{Equação 3-12}$$

Quando as grandezas de entrada são correlacionadas, a expressão apropriada para a variância combinada $u_c^2(y)$ associada com o resultado de uma medição é:

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^N c_i^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N c_i c_j u(x_i, x_j) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\frac{1}{2} c_{ij}^2 + c_{ij} \right) u^2(x_i) u^2(x_j) \quad \text{Equação 3-13}$$

3.4. Incerteza expandida de medição

Embora $u_c(y)$ possa ser universalmente usada para expressar a incerteza de um resultado de medição, existe a necessidade de, em algumas aplicações comerciais, industriais e regulamentadoras, fornecer uma medida de incerteza que defina um intervalo em torno do resultado da medição com o que se espera abranger então uma gama de distribuição de valores que poderiam ser razoavelmente atribuídos à mensuranda. Uma medida adicional de incerteza, que satisfaz então esse requisito será a incerteza expandida, U . esta, obtém-se, multiplicando a incerteza-padrão combinada $u_c(y)$ por um fator de expansão k (equação 3-13):

$$U = k \cdot u(y)$$

Equação 3-14

O valor do fator de expansão k , é escolhido com base no nível da confiança requerido para o intervalo $[y - U ; y + U]$. Uma medida adequada de fiabilidade da incerteza-padrão da estimativa da grandeza de saída é o número de graus de liberdade efetivos, ν_{ef} , que é determinado através da fórmula de *Welch-Satterthwaite* (equação3-15) [11]:

$$\nu_{ef} = \frac{u^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{\nu_i}}$$

Equação 3-15

Para uma incerteza-padrão obtida por uma avaliação de tipo A, o número de graus de liberdade efetivos é dado por $\nu_{ef} = n - 1$. Numa avaliação de tipo B, torna-se mais difícil estimar os graus de liberdade. No entanto, se forem definidos limites inferior e superior, são normalmente escolhidos, para que a probabilidade de a grandeza em questão estar fora destes limites seja extremamente pequena. Neste caso, o número de graus de liberdade da incerteza padrão será $\nu_i \rightarrow \infty$ [17].

A determinação do fator de expansão k , que o relaciona com o número de graus de liberdade determinado, basear-se-á numa distribuição *t-Student* avaliada para uma probabilidade expandida de 95,45 % . A relação entre o número de graus de liberdade ν_{ef} e o fator de expansão k , encontra-se na tabela 3.1:

Tabela 3.1 - Fatores de expansão k para diferentes números de graus de liberdade efetivos ν_{ef} . Tabela adaptada de [11]

ν_{ef}	1	2	3	4	5	6	7	8	10	20	50	∞
k	13,97	4,53	3,31	2,87	2,65	2,52	2,43	2,37	2,28	2,13	2,05	2,00

Caso o número de graus de liberdade não corresponda a um número inteiro, escolhe-se o inteiro imediatamente anterior.

Definido o valor do fator de expansão k , o resultado de uma medição passará a ser expresso como $Y = y \pm U$.

O valor numérico da incerteza deve ser apresentado no máximo com dois algarismos significativos. O resultado da medição deve ser arredondado, na expressão final, de forma a não conter menos algarismos significativos que os da incerteza expressa [11].

4. Espectrofotometria

4.1. O Que é a Espectrofotometria

A espectrofotometria é a ciência que permite medir os fluxos transmitidos através/ reflectidos por uma amostra ou meio, quando sobre ele incide um fluxo $\Phi_i(\lambda)$ de uma radiação eletromagnética de comprimento de onda λ , com o objetivo de obter os respectivos fatores de transmissão e reflexão da amostra. Esta ciência possibilita analisar quantitativamente e qualitativamente a amostra ou meio irradiado, permitindo identificar a sua composição e estrutura química. Em termos de aplicações, a espectrofotometria desempenha um papel importante em diversas áreas.

Na química, enquanto método de análise quantitativa, permite determinar a concentração de determinada substância numa solução, por comparação com outra solução, cuja concentração será conhecida, ou até mesmo, determinar que substâncias compõem determinadas soluções [19].

Permite determinar as características de determinado material: Cada material possui o seu próprio "espectro" e assim, uma amostra desconhecida, poderá ser identificada, por comparação do seu espectro com o espectro de um outro material conhecido. Por exemplo, óculos de sol, protetores solar, cosméticos e roupas que se usam em montanhas, locais com neve, ou praias no verão – é bastante óbvio que comprimentos de onda são realmente absorvidos quando o fator de transmissão é medido [19].

Cada material é composto por moléculas e cada uma delas, por sua vez, é composta por um grupo de átomos. Como cada molécula possui o seu espectro característico, é também possível, embora difícil, a determinação da sua estrutura molecular com base no seu espectro (realizado em universidades e alguns laboratórios) [19].

A variação espectral é essencialmente responsável pela cor enquanto que a seletividade geométrica é responsável pelo brilho, lustro e translucidez. Por outro lado, as condições geométricas não condicionam apenas variáveis geométricas mas também características como a cor, reflexão difusa e transmissão, assim como condições espectrais podem afectar a medição de características geométricas da aparência. Assim, quando a luz incide num material, vários fenómenos podem ocorrer: parte dela poderá ser reflectida, outra parte transmitida e outra parte absorvida. Numa situação ideal, o que ocorre, está ilustrado na figura 4.1. No entanto, na realidade, nunca ocorre só transmissão regular, ou só reflexão regular, ou só transmissão difusa ou só reflexão difusa. Existe na verdade, uma mistura de componentes, como se pode ver na figura 4.2 [20].

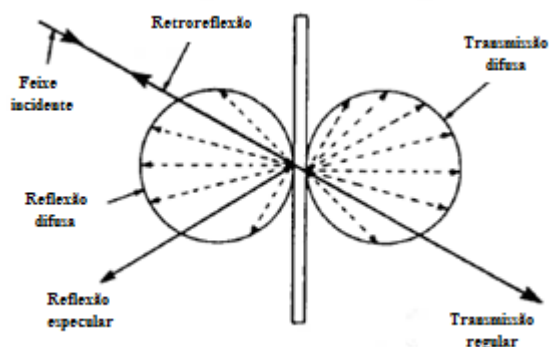


Figura 4.1 - Idealização dos fenômenos de reflexão e transmissão e respectivos componentes [20]

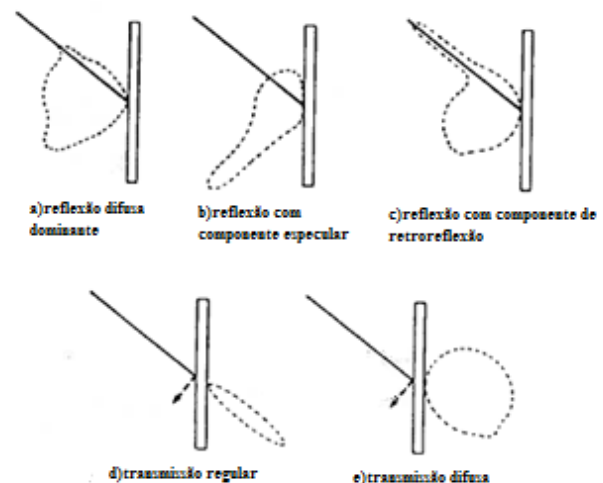


Figura 4.2 - Representação realista dos fenômenos de reflexão e transmissão com mistura de componentes [20]

Os elementos estruturais de determinadas superfícies, assim como as características que lhe conferem o aspeto exterior (brilho, cor, etc.), são responsáveis pela distribuição geométrica do feixe de luz incidente. A forma como o feixe de luz se distribui após a interação com a superfície, determina o nome do fenómeno subjacente, e a respetiva descrição encontra-se na tabela abaixo 4.1:

Tabela 4.1 - Características da reflexão e transmissão (regular e difusa) da luz

Medição		Distribuição geométrica do feixe de luz	Elementos Estruturais Responsáveis	Características e aparência obtida
Reflexão	Regular	Reflectido apenas na direcção do próprio feixe	Superfície da amostra é suave	Superfície brilhante
	Difusa	Reflectido em todas as direcções	Superfície da amostra é rugosa	Superfície clara
Transmissão	Regular	O feixe é transmitido através da amostra, na mesma direcção e sentido de incidência.	Meio homogéneo com faces planas paralelas.	Superfície Clara ou transparente.
	Difusa	Transmitido através da amostra em todas as direcções.	Partículas de dispersão ou refração da amostra (não-opaca) e superfície rugosa.	Superfície translúcida, nebulosa ou turva.

Uma vez que ao longo deste trabalho se certificarão filtros em fatores de transmissão regular, será feita uma abordagem mais detalhada desse fenómeno e respetivos fundamentos no subcapítulo 4.4. deste quarto capítulo.

4.2. Espectro Eletromagnético

A radiação eletromagnética foi pela primeira vez relacionada com o eletromagnetismo em 1845, quando Michael Faraday percebeu que a polarização da luz ao viajar através de um material transparente, reagia a um campo magnético. Durante a década de 1860, James Maxwell desenvolveu quatro equações diferenciais parciais para o campo eletromagnético. Duas dessas equações previam a possibilidade, e o comportamento, de ondas no campo. Analisando a velocidade dessas ondas teóricas, Maxwell descobriu que elas viajavam a uma velocidade semelhante à velocidade da luz, o que o levou a concluir que a própria luz seria, de facto, uma onda eletromagnética. Estas equações previam ainda um número infinito de frequências de ondas eletromagnéticas, ou seja, formavam de facto um espectro eletromagnético completo [21].

O espectro eletromagnético representa portanto, o conjunto de todas as ondas eletromagnéticas a diferentes frequências. Algumas são visíveis, podendo ser captadas pelo olho humano (às quais vulgarmente chamamos de luz), mas a maior parte delas são de facto invisíveis aos nossos olhos. O espectro é classificado e dividido normalmente de acordo com o comprimento de onda, λ , em: ondas de rádio, as micro-ondas, raios infravermelhos, luz visível, raios ultravioleta, os raios X, e raios gama. O comportamento da onda eletromagnética depende do seu comprimento de onda, isto é, tanto quanto maior for a frequência de onda, mais curta será a onda, e vice-versa [22].

Na figura 4.3, encontra-se ilustrado este facto, assim como a relação que existe entre o comprimento de onda e a frequência e a temperatura dos objectos em que determinada radiação é mais intensa. É possível também observar uma escala que permite comparar os variados comprimentos de onda que constituem o espectro, com prédios, pessoas, células, moléculas, etc, para que possamos ter uma melhor ideia.

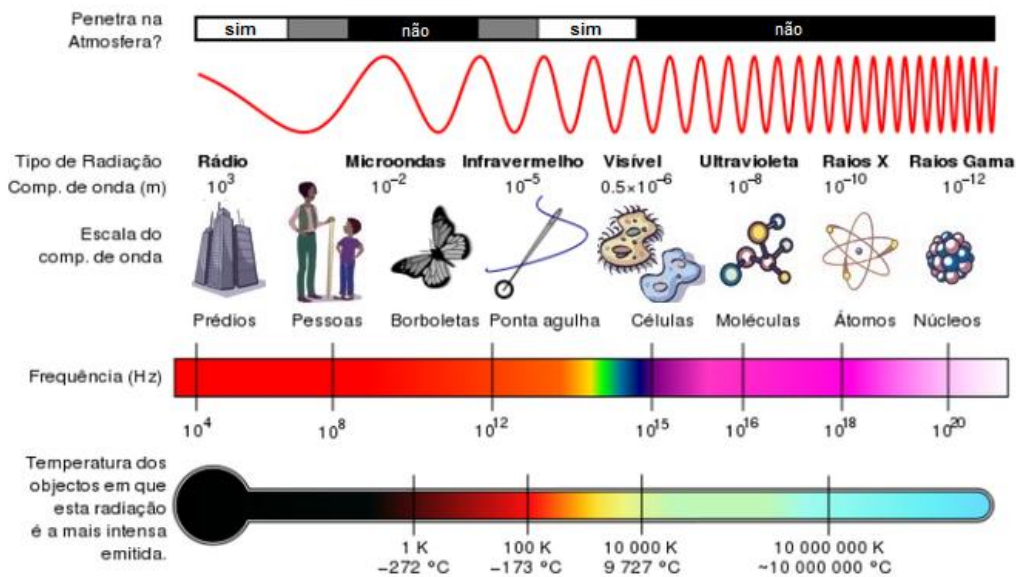


Figura 4.3 Espectro Eletromagnético, figura adaptada de [18]

4.2.1. Regiões do espectro eletromagnético

Como cada uma das regiões em que espectro é subdividido tem as respectivas características peculiares da radiação associada, descrevem-se então essas regiões, enaltecendo algumas dessas características:

Ondas de rádio: Tipo de radiação eletromagnética com comprimento de onda maior (e frequência menor) do que a radiação infravermelha. São geradas naturalmente por raios ou por objectos astronómicos. Artificialmente, as ondas de rádio podem ser geradas para radioamadores, radiodifusão (rádio e televisão), telefonia móvel, radar e outros sistemas de navegação, comunicação via satélite, redes de computadores, etc.

Micro-ondas são ondas eletromagnéticas com comprimentos de onda maiores que os dos raios infravermelhos, mas menores que o comprimento de onda das ondas de rádio variando o comprimento de onda de 1,0 mm (300 GHz de frequência) a 1 m (0,3 GHz de frequência).

Raios Infravermelhos, trata-se de uma radiação não ionizante, ainda na região invisível do espectro eletromagnético que está adjacente aos comprimentos de onda longos, ou final vermelho do espectro da luz visível. Foram descobertos em 1800 por William Herschel, um astrónomo inglês de origem alemã. Herschel colocou um termómetro de mercúrio no espectro obtido por um prisma de cristal com a finalidade de medir o calor emitido por cada cor. Descobriu a temperatura era mais elevada, do lado do vermelho do espectro, observando que ali não havia luz visível. Esta foi a primeira experiência que demonstrou que o calor pode ser captado em forma de imagem, como acontece com a

luz visível. Esta radiação é muito utilizada nas trocas de informações entre computadores, telemóveis e outros equipamentos electrónicos.

O **espectro visível** (ou **espectro ótico**) é a porção do espectro eletromagnético cuja radiação composta por fotões, pode ser captada pelo olho humano. Geralmente esta radiação identifica-se como luz visível, ou simplesmente luz. Esta faixa do espectro situa-se entre os raios infravermelhos e os raios ultravioleta, sendo que os seus comprimentos de onda estão compreendidos entre os 380 e os 740 nm. Para cada frequência (f) ou comprimento de onda (λ) da luz visível é associada uma cor, e assim, esta região pode ser subdividida de acordo com esta característica em: vermelho nos comprimentos de onda longos e violeta para os comprimentos de onda mais curtos, passando pelas cores de um arco-íris. Na próxima secção, o conceito de luz é abordado de forma mais específica.

Os **raios ultravioleta (UV)** constituem a radiação eletromagnética com comprimentos de onda compreendidos entre a luz visível e os raios-X, indo de 1 a 380 nm. O significado do nome atribuído, significa “além do” (do latim *ultra*) violeta, porque de facto o violeta é a cor visível com comprimento de onda mais curto e maior frequência. A radiação UV pode ser subdividida em UV próximo (comprimento de onda de 380 até 200 nm - mais próximo da luz visível), UV distante (de 200 até 10 nm) e UV extremo (de 1 a 31 nm).

Referindo agora os efeitos na saúde humana e no meio ambiente, classifica-se como *UVA* ([320; 400] nm, também conhecida como "luz negra"), *UVB* ([280; 320] nm, também chamada de onda média) e *UVC* (280 - 100 nm, também chamada de onda curta).

A maior parte da radiação UV emitida pelo sol é absorvida pela atmosfera terrestre. Quase na sua totalidade (99%), os raios ultravioleta que efetivamente chegam à superfície da Terra são do tipo UVA. A radiação UVB é parcialmente absorvida pelo ozono da atmosfera, sendo que a parte que chega à superfície terrestre, é a responsável pelos danos provocados na pele, quando exposta ao Sol. Já a radiação UVC é totalmente absorvida pelo oxigénio e pelo ozono da atmosfera.

Os **raios-X** são emissões eletromagnéticas de natureza semelhante à luz visível. O seu comprimento de onda vai de 0,05 ângström (5 pm) até dezenas de angstroms (1 nm). Foram descobertos em Novembro de 1895, por um físico alemão chamado Wilhelm Conrad Röntgen, enquanto Röntgen estudava o fenómeno da luminescência produzida por raios catódicos num tubo de Crookes. Todo o conjunto foi envolvido por uma caixa com um filme negro no seu interior e guardado numa câmara escura. Próximo da caixa, colocou um pedaço de papel coberto com platino-cianeto de bário. Röntgen percebeu que quando fornecia energia cinética aos electrões do tubo, estes emitiam uma radiação que marcava a chapa fotográfica. Intrigado, resolveu colocar entre o tubo de raios catódicos e o papel fotográfico, alguns corpos opacos à luz visível. Desta forma, observou que vários materiais opacos à luz, faziam com que diminuísse (mas sem eliminar) a chegada desta radiação à

placa de platino-cianeto de bário. Isto era um indício de que a radiação possuía um alto poder de penetração. Após exaustivas experiências com objectos inanimados, Röntgen pediu à sua esposa que posicionasse a sua mão entre o dispositivo e o papel fotográfico. O resultado foi: a primeira radiografia (nome dado pelo cientista à sua descoberta) que revelava a estrutura óssea da mão humana, como se vê na figura 4.1.



Figura 4.4 - Primeiro raio-x da história [23]

Finalmente, os **raios gama** compõem um tipo de radiação eletromagnética produzida geralmente por elementos radioactivos ou processos subatômicos. Este tipo de radiação tão energética também é produzida em fenómenos astrofísicos de grande violência. O seu comprimento de onda pode variar desde alguns picómetros até comprimentos de onda bastante menores. Devido ao facto de possuírem energias altas, os raios gama constituem um tipo de radiação ionizante capaz de penetrar na matéria mais profundamente ao ponto de poderem causar danos no núcleo das células, sendo por esse motivo utilizados para esterilizar equipamentos médicos e alimentos [23].

4.3. Luz Visível e Colorimetria

A luz visível é, como referido anteriormente, a radiação à qual o ser humano é sensível e consegue detectar. Tem associadas as diferentes cores a comprimentos de onda diferentes, que variam entre os 380 e os 740 nm do espectro eletromagnético[4] .

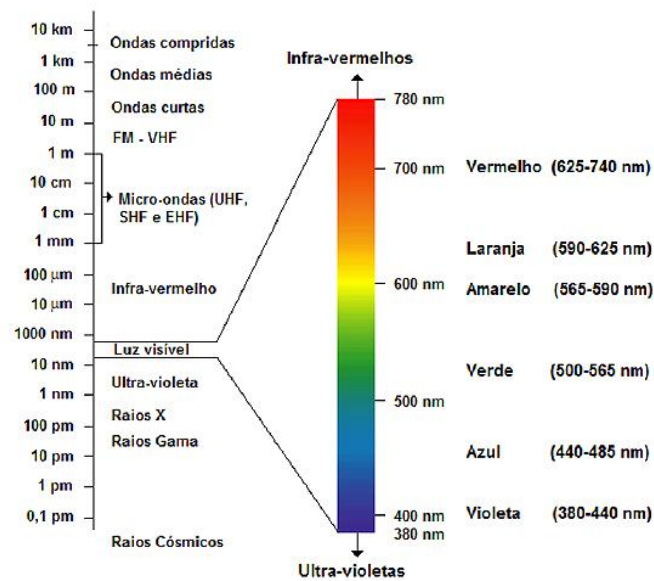


Figura 4.5 - Correspondência entre as cores e os respectivos comprimentos de onda, na região da luz visível [24]

Um feixe de luz pode decompor-se, num prisma, em todas as cores do espectro visível e a cor branca pode considerar-se como o resultado da sobreposição das ditas cores primárias - o vermelho, o amarelo e o azul – enquanto a cor preta, como a ausência de todas as cores[24].

Para os seres humanos, a cor é a percepção visual provocada pela ação de um feixe de luz que é reflectido de um determinado objecto sobre um determinado tipo de células que existem na retina. Essa percepção é processada pelos nervos óticos e é transmitida para o sistema nervoso central [24].

É de referir que, este espectro visual, varia de espécie para espécie – por exemplo, um cão ou um gato, vê apenas a cor azul e amarela, mas de forma geral, vê uma nuance de cinzas (em vez tons de vermelhos, laranjas, verdes, violetas, etc., enquanto que o ser-humano vê numa gama que vai do vermelho ao violeta, passando pelo verde, o amarelo e o azul; as cobras vêem no infravermelho e as abelhas no ultravioleta cores que para nós são invisíveis. Mesmo entre os humanos pode haver uma grande variação neste aspecto – e.g., pessoas daltónicas costumam ter dificuldade em visualizar cores contidas em certas faixas do espectro visível.

Dada a relação que existe entre o espectro eletromagnético e a característica cor, pode assim introduzir-se neste trabalho, o conceito de colorimetria. Trata-se da ciência e o conjunto de tecnologias envolvidos tanto na quantificação quanto na investigação física e psicológica do fenómeno de percepção de cores pelos seres humanos[25]. É portanto um ramo associado à ótica, que tem por objetivo o estudo das cores, o estabelecimento dos parâmetros para as definir e o desenvolvimento dos métodos utilizados para as quantificar, medir e analisar[24].

A CIE – Comissão Internacional de Iluminação (CIE – *Comission Internationale de L'Eclairage*), em 1931, propôs um método para a representação de cores, utilizando as cores primárias, vermelho, verde e azul, tomando por base a tricromacia da retina humana e adotou curvas padrão para a determinação de cores. Este método ficou denominado de *RGB* (*Red, Green and Blue*).

Em termos de interação com os meios, num meio transparente e homogêneo, a luz proveniente de uma fonte luminosa, propaga-se em todas as direções e em linha reta. Existem vários exemplos que comprovam a propagação retilínea da luz, tais como os eclipses do Sol e da Lua ou a formação das sombras [24] (ver figura 4.6).



Figura 4.6 - Figura ilustrativa da propagação da luz retilínea em meios transparentes e homogêneos [25]

Os objetos que habitualmente utilizamos no nosso dia-a-dia comportam-se de forma diferente perante a luz. Há objetos que se deixam atravessar totalmente pela luz, outros que se deixam atravessar apenas parcialmente pela luz, e outros ainda que não se deixam atravessar pela luz, e podem ser classificados de acordo com a sua permeabilidade à mesma [26], em:

- **Materiais transparentes** - que se deixam atravessar pela luz, permitindo uma visão nítida através deles, e.g. o vidro, o acrílico ou o papel celofane.
- **Materiais translúcidos** - só permitem a passagem parcial da luz, sendo impossível ver com nitidez através deles, e.g. o vidro fosco, o papel vegetal ou a gelatina.
- **Materiais opacos** - não se deixam atravessar pela luz, não sendo possível ver-se através deles, e.g. os metais, a madeira ou o granito.

São exemplos comuns de materiais deste tipo, os exemplos dados na imagem 4.7.



Figura 4.7 - Materiais transparentes, translúcidos e opacos [26]

4.4. Transmissão, Absorbância e Lei de Beer-Lambert

O fluxo transmitido representa-se por $\Phi_t(\lambda)$ e o fator de transmissão por T.

Sabendo que o fluxo incidente na amostra é $\Phi_i(\lambda)$, obtém-se T através da equação 4-1.

$$T = \frac{\Phi_t(\lambda)}{\Phi_i(\lambda)} \quad \text{Equação 4-1}$$

É fácil de perceber que este fator não é mais do que a percentagem de luz transmitida através de uma amostra, quando um feixe de luz incide sobre ela. Isto é ilustrado na figura 4.8, em que um feixe de luz atravessa uma cubeta quadrada de lado l que contém uma substância com propriedades c e α , que são respetivamente, a concentração de substância absorvente e a respetiva absortividade molar.

A Lei de Beer-Lambert, surge então neste contexto, como uma relação empírica que relaciona a absorção de luz com as propriedades do material atravessado por esta. Explicita uma relação exponencial entre a transmissão de luz através de uma substância e a concentração da substância, assim como também entre a transmissão e a longitude do corpo que a luz atravessa.

Se são conhecidos o l e α , a concentração da substância pode ser deduzida a partir da quantidade de luz transmitida. Esta é então uma das aplicações práticas da espectrofotometria: determinar a concentração de substâncias em química [27].

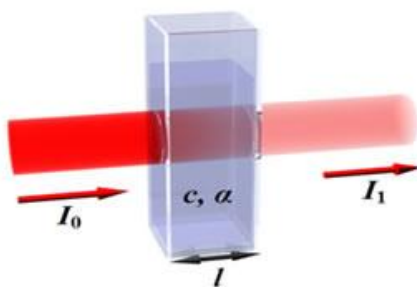


Figura 4.8 - Feixe de luz que incide em uma cubeta quadrada de lado l, que contém uma substância com concentração de substância absorvente c e absortividade molar α

$$A = \text{lac} = -\log\left(\frac{I_1}{I_0}\right) = -\log(T) = \log\left(\frac{1}{T}\right)$$

Equação 4-2

Assim, em vez de uma escala em transmissão também pode ser escolhida na leitura das medições em espectrofotometria, uma escala em absorbância, ou densidade ótica (D.O.). A escala não será linear a menos que a grandeza de saída seja convertida numa escala logarítmica (ver figura 4.9) [28][29].

Por exemplo, para um fator de transmissão de 0,8 (80% T), a absorbância será:

$$A = \log(1/0,8) = 0,096910013 \approx 0,1$$

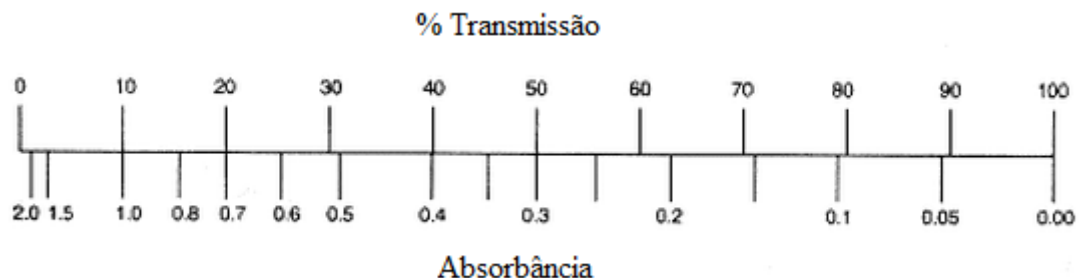


Figura 4.9 - Escala de transmissão e absorbância [29]

Relacionando agora os conceitos de transmissão e absorbância com os conceitos de materiais transparentes ou opacos referidos na seção anterior pode referir-se que: se a luz incidente passa através de uma amostra sem absorção nenhuma, a absorbância é zero e o fator de transmissão é 1 (100% T); já quando toda a luz incidente é absorvida, o fator de transmissão é zero e a absorbância é infinita. Portanto, quanto mais alto for o valor da densidade ótica, absorbância, menor é o valor de T, e consequentemente, menos transparente será o filtro.

4.4.1. Grandezas energéticas, fotônicas e fotométricas

É importante distinguir as grandezas em que, na prática, a luz pode ser medida. A luz pode ser descrita de três formas: segundo a teoria eletromagnética (grandezas energéticas), através do meio de partículas elementares (grandezas fotônicas) e considerando a receção de radiações luminosas ponderadas pela sensibilidade cromática do olho humano (grandezas fotométricas).

A tabela 4.2 mostra resumidamente a correspondência entre as propriedades da luz, fluxo, intensidade e luminância que quando descritas através de grandezas energéticas, fotônicas e fotométricas, assim como as respectivas unidades e símbolos.

Tabela 4.2 - Correspondência entre as grandezas que descrevem as propriedades da luz

Grandezas	Energéticas		Fotométricas		Fotónicas	
	Nome	Unidade	Nome	Unidade	Nome	Unidade
Fluxo	Fluxo energético, ϕ_e	Watt, W	Fluxo fotométrico, ϕ_v	Iúmen, Im	Fluxo fotónico, ϕ_n	Esterradiano menos um, sr^{-1}
Intensidade	Intensidade energética, I_n	Watt por esterradiano, W/sr	Intensidade fotométrica, I_v	Candela, cd	Intensidade fotónica, I_n	Esterradiano menos um por segundo sr^{-1}/s
Luminância	Luminância energética, L_n	Watt por esterradiano por metro quadrado $\frac{\text{W}}{\text{sr} \cdot \text{m}^2}$	Luminância fotométrica, I_v	Candela por metro quadrado, $\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$	Luminância fotónica, L_n	Esterradiano menos um por segundo por metro quadrado $\frac{\text{sr}^{-1}}{\text{s} \cdot \text{m}^2}$

Neste trabalho, as grandezas medidas, serão de natureza fotométrica, e o equipamento utilizado para tal, será o espectrofotómetro, cujo princípio de funcionamento, componentes e especificações técnicas, estão descritos na secção seguinte.

4.5. Espectrofotómetro

O espectrofotómetro é o instrumento de medição que permite medir as grandezas espectrofotométricas já referidas, mais especificamente, é o equipamento que permitirá medir os fatores de transmissão.

Existem dois tipos de espectrofotómetros: os de feixe simples e os de duplo feixe. Num espectrofotómetro de feixe simples, o feixe é direcionado para a amostra e após a interação, vai diretamente para o detetor. Já num espectrofotómetro de feixe duplo, o feixe é dividido em dois, através de espelhos: um passa pela amostra e outro por uma célula de referência.

Os cinco principais componentes de um espectrofotómetro são: fonte de radiação eletromagnética, sistema dispersivo, um compartimento-amostra, detetores e um processador de sinal. As características e funcionamento estão explicitados no ponto 4.5.1.

4.5.1. Componentes do espectrofotômetro

i. Fontes de radiação

Uma fonte de radiação constituinte deste equipamento, deverá ser adequada: deverá possibilitar que os feixes gerados tenham potência e estabilidade suficientes para que as medições sejam efetuadas em toda a gama espectral da operação. A estabilidade destes feixes pressupõe o mínimo de ruído possível (oscilação mínima na amplitudes das ondas EM).

As fontes de radiação dos espectrofotômetros utilizados são:

- Lâmpada de deutério, que permite medir na região UV do espectro EM.
- Lâmpada de tungstênio (ou de halogéneo), que permite medir na região visível e do infravermelho próximo (NIR) do espectro EM.

ii. Sistema dispersivo

O sistema dispersivo é constituído pelo conjunto de espelhos e lentes que direcionam os feixes emitidos pelas fontes de radiação, por uma rede de difração e um monocromador.

Quanto à rede de difração, a interferência que ocorre entre a luz branca e a rede de difração, confere as características de dispersão à radiação incidente, que se podem observar na figura abaixo.

Portanto, quanto melhor for a resolução espectral do instrumento a operar, maior número de linhas por milímetro apresentarão as respetivas redes de difração, e também mais nítidas serão as fotografias obtidas como na imagem b, da figura 4.10 [28].

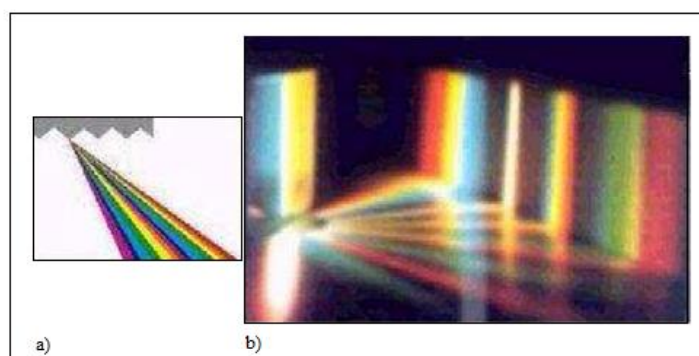


Figura 4.10 - Ilustração da difração do espectro eletromagnético, quando a luz visível passa pela rede de difração

O monocromador, tem como função, passar por todos os comprimentos de onda ao longo de um dado intervalo espectral. É constituído essencialmente por uma fenda de entrada, uma lente colimadora, uma rede refletora, um elemento de foco, um plano focal e uma fenda de saída. No entanto, pode ainda ser constituintes, outros componentes óticos tais como lentes de focalização e

espelhos (côncavos, como por exemplo na figura). A resolução do equipamento, depende do quão longe será o caminho ótico que o feixe percorre no interior do monocromador, sendo que, quanto mais longo for, melhor será a resolução do espectrofotômetro. Na figura abaixo podem visualizar-se todos os componentes.

A configuração mais comum para os monocromadores, é a configuração presente na figura abaixo, 4.11, um monocromador de tipo Czerny-Turner[28].

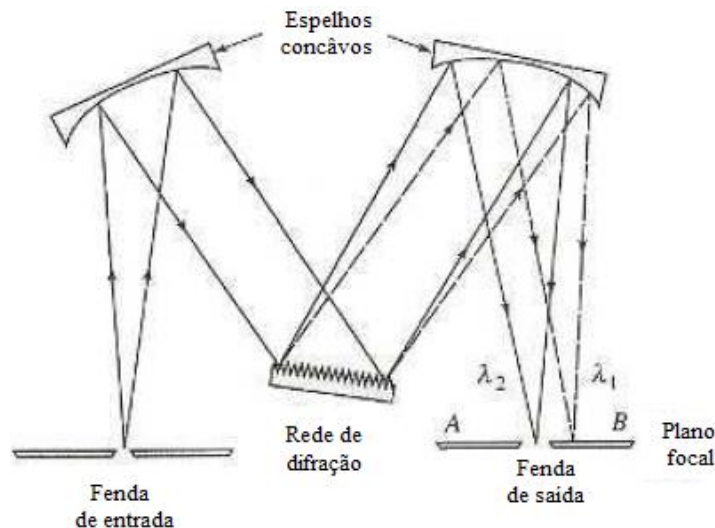


Figura 4.11 - Monocromador do tipo Czerny-Turner

Basicamente, o feixe de luz entra pela fenda de entrada, tomando uma imagem retangular, sendo de seguida colimado, e atingindo a rede de difração através do espelho côncavo. De seguida, como referido anteriormente, o feixe ao passar pela rede de difração é dividido nos vários comprimentos de onda que o constituem (na imagem acima, temos por exemplo, λ_1 e λ_2). A radiação, agora dispersa, é focalizada através do segundo espelho côncavo, na superfície AB (no plano focal) em duas imagens retangulares (dado que o feixe inicial, foi difratado). A parte do feixe (ou banda espectral isolada) que entra na fenda de saída, é determinado pela rotação do sistema dispersivo.

iii. Compartimento-Amostra

O local onde o feixe de luz incidente interage com a amostra, é o compartimento-amostra do espectrofotômetro. A largura do feixe incidente depende do equipamento utilizado, e a distância que percorre até incidir na amostra, depende não só da configuração de todo o espectrofotômetro, como também dos acessórios disponíveis para montagem no próprio compartimento-amostra.

iv. Obturador Eletromecânico - *Chopper*

O *chopper*, é o dispositivo que tem como função nos espectrofotômetros de duplo-feixe, conduzir o feixe de radiação, para a célula de referência, ou para a amostra, e é constituído por três partes: uma parte “vazia”, outra parte sólida negra e a terceira parte, que é espelhada. Este processo de direcionar o feixe, depende da parte do *chopper* que entra em interação com o feixe em determinado momento da rotação do *chopper*, isto é: quando o feixe atinge a parte vazia (1), naturalmente, atravessa o *chopper*, e segue para a célula de referência; quando o feixe atinge a parte espelhada (2), é refletido na direção da amostra; finalmente, quando o feixe atinge a parte sólida negra do *chopper* (3), é absorvido, e esta fase existe com o intuito de corrigir alguns erros residuais que possa surgir aquando das medições (ver figura 4.12).

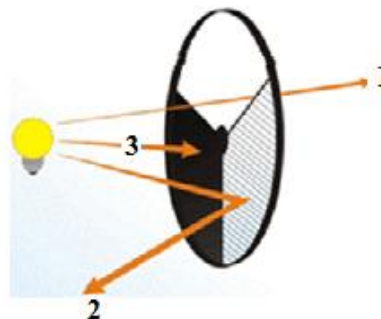


Figura 4.12 - Chopper: 1) parte "vazia"; 2) parte espelhada; 3) Parte sólida negra

Por fim, dada a finalidade do *chopper*, é importante ter em atenção que, quer o feixe que passa pela célula de referência, quer o que passa pela amostra, chegam ao mesmo tempo aos detetores, para que sejam comparados, para que o valor de transmissão que é obtido, já venha corrigido eletronicamente. Assim, deverá haver um sincronismo entre a velocidade de rotação do *chopper* e a capacidade de resposta do detetor fotomultiplicador.

v. Detetores

O detetor, tem como função, detetar os fótons provenientes da luz que é transmitida a partir da amostra em análise, e convertê-la num sinal elétrico. Os tipos mais comuns de detetores são os fotomultiplicadores e os semicondutores. O tipo de detetor, é condicionado pelo intervalo espectral do feixe de radiação utilizado em determinada análise: os semicondutores, operam essencialmente em comprimentos de onda na zona NIR e os fotomultiplicadores, operam na zona da radiação visível e UV.

Mais especificamente, nos espectrofotômetros utilizados no LE, são usados dois tipos de detetores: o de Sulfureto de Chumbo (PbS) - que é um detector semicondutor a operar na região do infravermelho próximo, dos 700 nm aos 3 300 nm - e um fotomultiplicador - que é sensível à radiação visível e opera entre os 175 nm e os 900 nm [28].

Ao detector devem chegar os comprimentos de onda individuais, de modo que para cada um deles seja detetado um sinal de corrente, que será convertido num sinal do fator de transmissão. Quando as medições são efetuadas no intervalo espectral da luz visível ou UV, o detector que opera será então o fotomultiplicador (figura 4.13, a). Quando as medições passam a ser feitas em comprimentos de onda acima da zona UV, na zona do infravermelho próximo, dá-se a mudança do detector. A tensão no fotomultiplicador permanece a mesma para o comprimento de onda final da aquisição anterior e depois muda para o comprimento de onda requerido, que já fará parte do intervalo espectral do detector PbS (figura 4.13, b) [28].

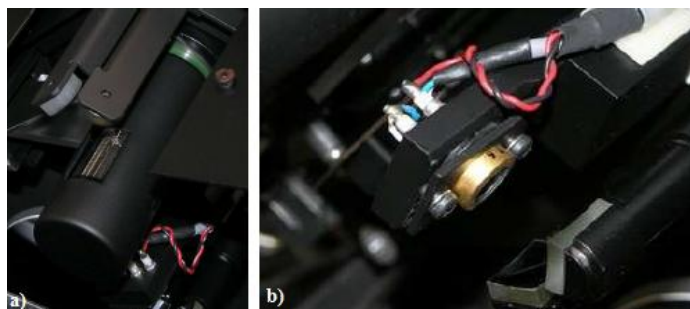


Figura 4.13 - Detetores: a) fotomultiplicador; b) Semicondutor (PbS)

vi. Processador de Sinal

O processador de sinal é, geralmente, um dispositivo eletrônico que amplifica o sinal elétrico do detector, podendo alterá-lo de corrente contínua para alternada e vice-versa, mudar a fase do sinal e filtrá-lo para remover componentes indesejáveis. Pode também servir para realizar operações matemáticas (diferenciação, integração ou conversão logarítmica) sobre o sinal recebido. Depois de passar pelo processador de sinal, os dados são exibidos num dispositivo de saída que geralmente será um medidor digital, ou, por exemplo, um computador em que a aquisição de dados é feita através de *softwares* associados aos espectrofotômetros em utilização.

4.5.2. Espectrofotômetros existentes no laboratório de espectrofotometria

Como referido anteriormente, no Laboratório de Espectrofotometria, existem dois espectrofotômetros de alta qualidade, de marcas diferentes: o modelo Lambda 950 da marca Perkin Elmer, e o modelo Cary 5E da marca Varian (figuras 4.14 e 4.15, respetivamente).



Figura 4.14 - Espectrofotômetro UV/Vis/NIR Lambda 950 da PerkinElmer



Figura 4.15 - Espectrofotômetro UV/Vis/NIR Cary 5E da Varian

Ambos operam com variados acessórios, alguns disponíveis também no laboratório, e com programas informáticos de controlo e de aquisição de dados, instalados em computadores que se encontram ligados aos equipamentos.

i. Componentes do Lambda 950 Perkin Elmer e do Cary 5E da Varian

Como se pode verificar nas figuras ilustrativas presentes na página seguinte, tanto o Lambda 950 como o Cary, possuem um duplo monocromador com duas redes de difração, dois espelhos côncavos e três fendas de entrada e saída. O intuito da existência deste monocromador, é reduzir a luz difusa o máximo possível, obtendo feixes o mais focalizados possível (figuras 4.16 e 4.17).

Nas fotografias que compõem a figura 4.18, tirados ao interior do espectrofotômetro Lambda 950 do LE, é possível identificar todos os componentes abordados anteriormente. Já nas fotografias que compõem a figura 4.19, é possível visualizar parte do interior do Cary 5E.



Figura 4.16 - Componentes do Espectrofotômetro Lambda 950 da PerkinElmer

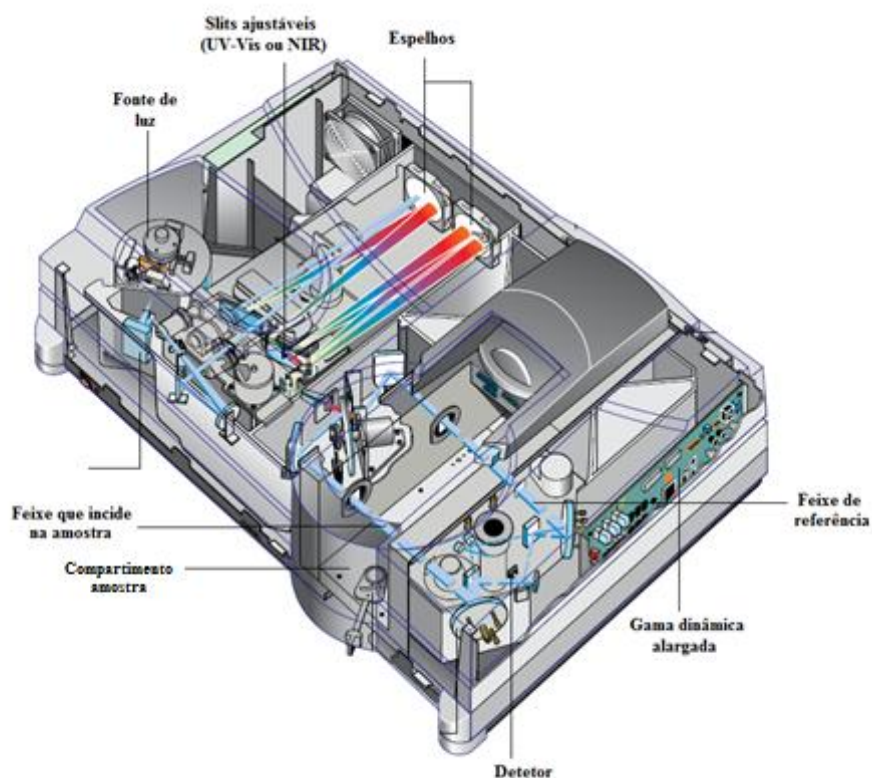


Figura 4.17 - Componentes do Espectrofotômetro Cary 5E da Varian

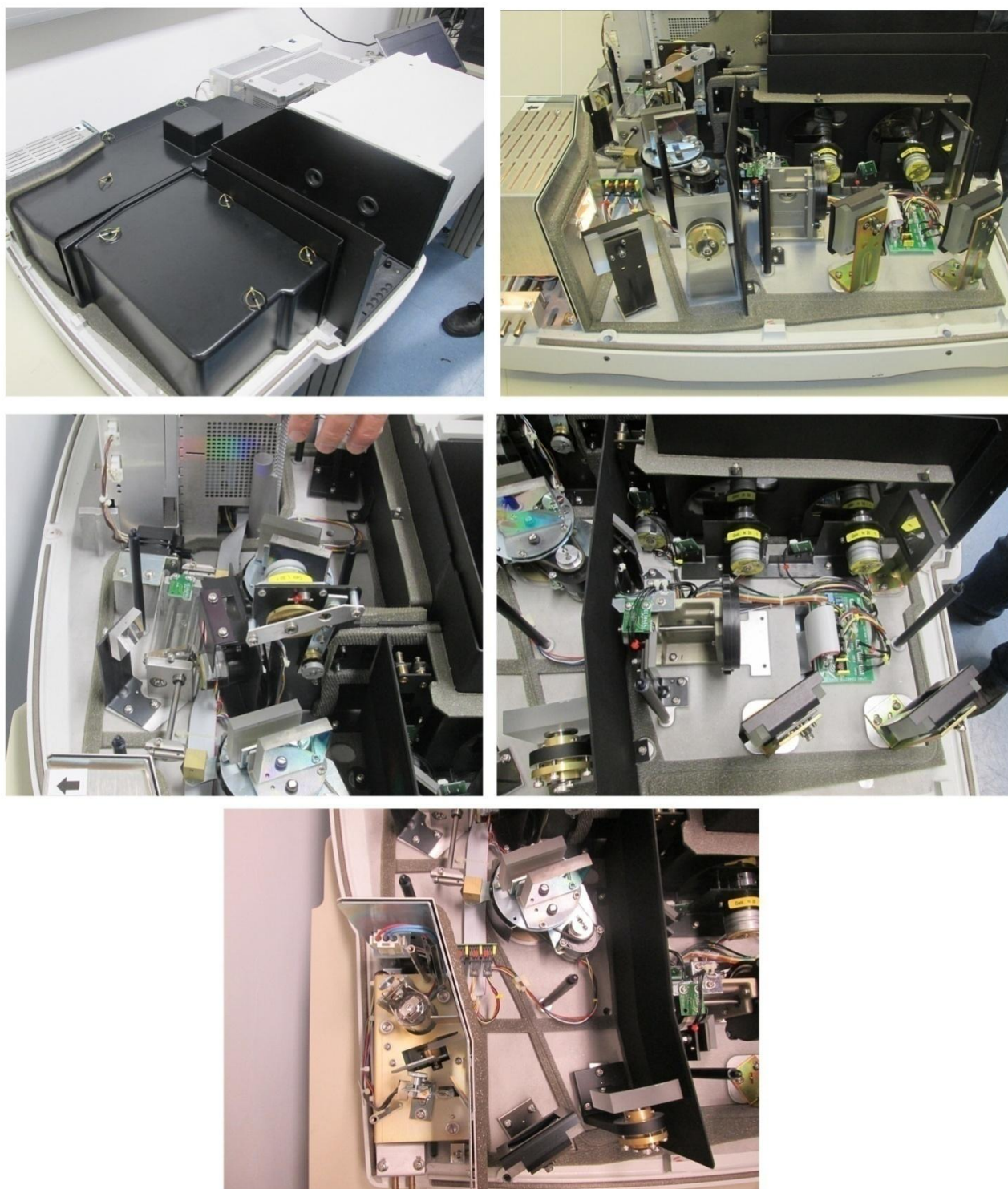


Figura 4.18 - Fotografias tiradas ao interior do Lambda 950, Janeiro de 2015.

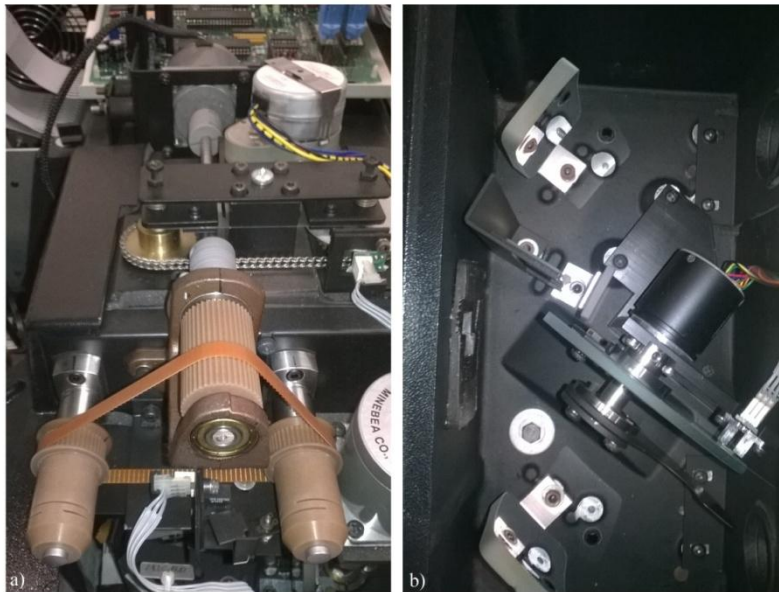


Figura 4.19 - - Fotografias tiradas ao interior do Cary 5E, Janeiro de 2015.

ii. Programas associados aos espectrofotómetros e procedimentos antes dos ensaios

A aquisição de dados e comando das ações de ambos os espectrofotómetros fazem-se através de programas associados aos dois espectrofotómetros, instalados em computadores distintos no LE.

Para o Lambda 950, utiliza-se o *UV WinLab* da *Perkin Elmer*. Antes de qualquer ensaio, verifica-se se o equipamento está correctamente ligado e pronto a operar e como tal procede-se à calibração através da variante do software, *UV WinLab Explorer*. Efetua-se para esse efeito um conjunto de testes através da sequência de comandos: *UV WinLab Explorer* → *Folder List* → *Instruments* → *Tools* → *Calibrate Instrument* → *Routine* → ativar: *Slits*, *UVVisWavelength*, *NIR Wavelength*, *Zero Percent T* → *Calibrate*. Posteriormente a estes testes, dá-se o comando em *Corrections: Corrections* → *baseline* → *100%T /0A Baseline (Autozero)*. Por fim, procede-se ao ensaio, escolhendo um método já existente apropriado ao que queremos fazer, ou criando um novo.

No caso do Cary5E, antes de se proceder ao ensaio, deve efetuar-se um conjunto de testes, utilizando o software “*Validate*”, para verificar que o instrumento está a funcionar em condições e pronto a ser utilizado. Através do comando “*Instrument Performance Tests*” no início do ensaio, o conjunto de testes terá início e serão estes: *Wavelength Accuracy – D2*, *Wavelength Reproducibility*, *Maximum Resolution*, *Photo Noise* e *Baseline Flatness*. Testa-se a precisão e reprodutibilidade do comprimento de onda, a resolução, o ruído e a linha de base. Caso algum dos testes falhe, não se procede ao ensaio: procede-se a uma calibração por intermédio de uma outra opção do “*Validate*”, “*Calibration*” selecionando as opções que providenciem a calibração em λ no UV/Vis, a calibração do

processamento de sinal e a correção do UV/Vis 0%T. Corre-se novamente o conjunto de testes de desempenho, e passando em todos, procede-se então ao ensaio e a aquisição de dados é feita através do ‘*Advanced Reads*’.

Nas figuras 4.20 e 4.21, pode visualizar-se o aspeto dos ambientes dos programas utilizados para os ensaios realizados com estes equipamentos.

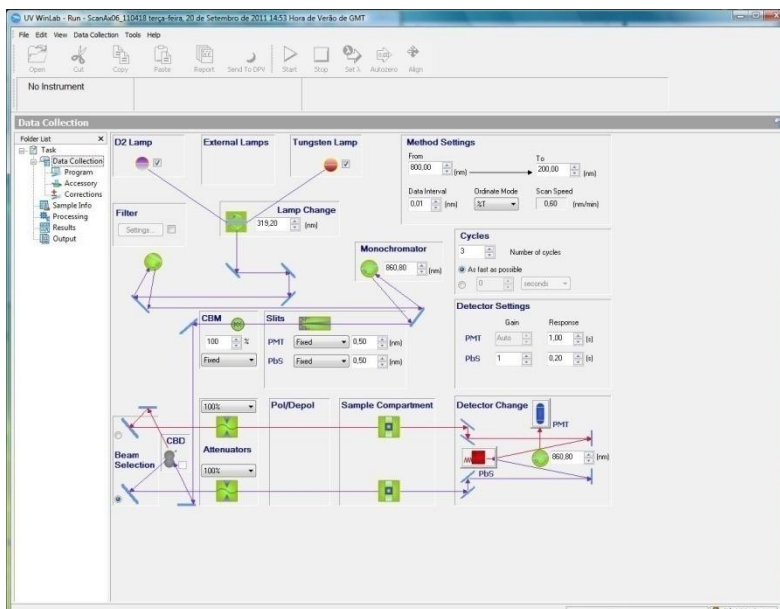


Figura 4.20 - Ambiente do software UV WinLab, Perkin Elmer

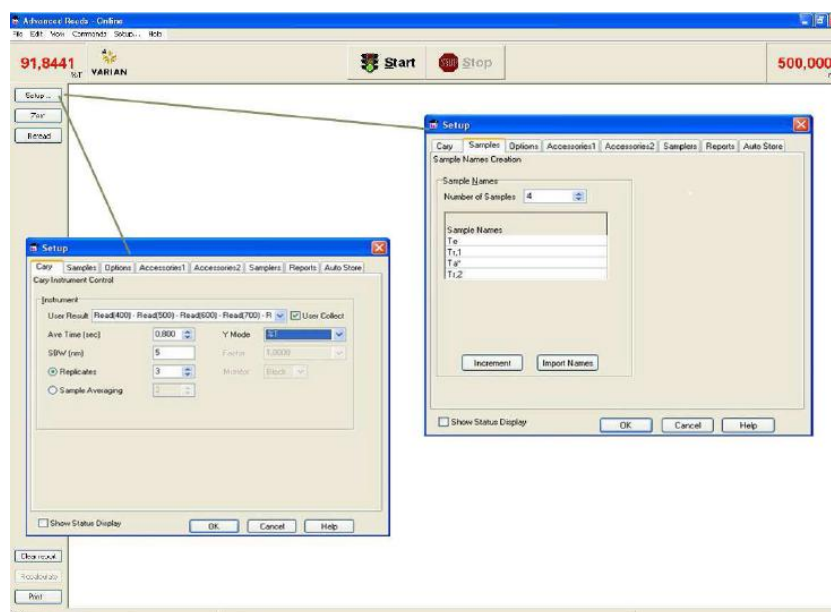


Figura 4.21 - Ambiente do programa Advanced Reads, Varian

4.6. Método de Medição e Modelo de Calibração Utilizado no Laboratório de Espectrofotometria

Descreve-se agora brevemente o método de medição utilizado no LE, para os ensaios de medição de fatores de transmissão.

As medições dos fatores dos padrões ou amostras em análise, deverão seguir sempre a sequência de colocação de amostra a medir “claro, referência, amostra, referência, claro”. Este procedimento, tem em vista, o cálculo das incertezas associadas aos efeitos da luz parasita, do ruído, da não linearidade dos detetores [30]:

- Para diminuir os efeitos da luz parasita e do ruído, ao valor de qualquer fator de transmissão medido, T_a^* , deverá ser subtraído o valor do fator de transmissão do feixe – porta – amostra ocupado por uma amostra totalmente opaca, correspondendo ao valor $T_0(\lambda) \approx 0,00\%$. Este valor é a média dos $T_{0,i}(\lambda)$ medidos antes e depois da medição de $T_a^*(\lambda)$.
- Já os efeitos de não linearidade dos detetores são diminuídos pela divisão do fator de transmissão medido, pelo valor de referência dos fatores de transmissão, i.e. correspondendo ao valor do fator de transmissão, $T_{100}(\lambda) = 100,00\%$. Analogamente a $T_0(\lambda)$, este último valor é a média dos medidos antes e depois da medição de $T_a^*(\lambda)$.

Os valores de transmissão, correspondentes a cada amostra serão então dados por:

$$T_a = 100 \times \frac{T_a^* - T_{100}}{T_0 - T_{100}} \quad \text{Equação 4-3}$$

Posteriormente são calculadas as incertezas pelo método do tipo A e através das especificações dos fabricantes dos espectrofotômetros, as incertezas pelo método do tipo B. Ambas permitirão obter, a incerteza padrão resultante.

i. Cálculos das incertezas pelo método do tipo A

Como referido anteriormente, os resultados são avaliados sempre sobre dois dias, e como tal, repetiram-se as medições num outro dia. Desta forma, ao repetir o procedimento num outro dia e em condições idênticas, deverão ser calculadas as incertezas-padrão de repetibilidade e de reprodutibilidade associadas, s_r e S_R , respetivamente. A expressão para S_R é dada pela equação seguinte:

$$S_{Ri} = \sqrt{\frac{n-1}{n} \times s_{ri}^2 + S_{Mi}^2}$$

Equação 4-4

S_R é então a incerteza resultante calculada pelo método do tipo A, $u_A(T_a)$.

Aqui, s_r e S_M são dados pelas equações 3-4 e 3-5 do capítulo 3.

ii. Cálculos das incertezas pelo método do tipo B

Seguidamente, procede-se ao cálculo das incertezas pelo método do tipo B. Estas serão obtidas tendo em conta as especificações técnicas dos espectrofotómetros (que podem ser também consultadas no Anexo A):

1) Incerteza sobre o comprimento de onda, λ - As especificações respeitantes à resolução, à exatidão e à reprodutibilidade do duplo-monocromador do espectrofotómetro permitem deduzir esta componente com as equações 4-5 e 4-6:

$$u(\lambda) = \sqrt{u_{res.}^2(\lambda) + u_{exat.}^2(\lambda) + u_{rep.}^2(\lambda)}$$

Equação 4-5

A tabela 4.3 tem as especificações para ambos os espectrofotómetros, relativas à incerteza sobre o comprimento de onda.

Tabela 4.3 - Componente da incerteza devida a λ

<u>Lambda 950</u>		<u>Região espectral: UV/Vis</u>	
		<u>distribuição</u>	<u>u / nm</u>
Resolução / nm:	0,05	retangular	0,01
Exatidão / nm	0,080	retangular	0,05
Reprodutibilidade / nm:	0,020	gaussiana	0,01
Incerteza resultante (u(λ) / nm):	$u(\lambda) = \sqrt{0,01^2 + 0,05^2 + 0,01^2} = 0,05$		
<u>Cary 5E</u>		<u>Região espectral: UV/Vis</u>	
		<u>distribuição</u>	<u>u / nm</u>
Resolução / nm:	0,05	retangular	0,01
Exatidão / nm	0,100	retangular	0,06
Reprodutibilidade / nm:	0,025	gaussiana	0,01
Incerteza resultante (u(λ) / nm):	$u(\lambda) = \sqrt{0,01^2 + 0,06^2 + 0,01^2} = 0,06$		

Calculada $u(\lambda)$, pode então calcular-se a incerteza de T devida a $u(\lambda)$, determinada através da equação 4-6:

$$u_{\lambda}(T) = \frac{T_2 - T_1}{\lambda_2 - \lambda_1} u(\lambda)$$

Equação 4-6

2) Incerteza sobre a escala fotométrica – esta incerteza é calculada também com base nas especificações técnicas do fabricantes, que dizem respeito à exatidão fotométrica, à não linearidade dos detetores e à luz parasita, expressas em absorbância em vez de fator de transmissão, permitem deduzir este componente da incerteza através da equação 4-7:

$$u_{\text{fot}}(\lambda) = \sqrt{u_{\text{exat. fot.}}^2(\lambda) + u_{\text{n lin.}}^2(\lambda) + u_{\text{luz par.}}^2(\lambda)}$$

Equação 4-7

Onde cada uma das componentes é calculada através de:

2.1) Exatidão fotométrica, determinada através interpolação linear da equação 4-8 e da tabela 4.4:

$$u(T) = T \times \ln(10) \times u(A).$$

Equação 4-8

Tabela 4.4 - Exatidão fotométrica, através de interpolação linear da equação 4-7

<u>Lambda 950</u>						<u>Cary 5E</u>					
A	Exatidão	distribuição	u(A)	T(%)	u(T) (%)	A	Exatidão	distribuição	u(A)	T(%)	u(T) (%)
1	0,0006	retangular	0,0003	10,0000	0,0080	1	0,0006	retangular	0,0003	10,0000	0,0080
0,75	0,0006	retangular	0,0003	17,7828	0,0142	0,65	0,0006	retangular	0,0003	22,3872	0,0179
0,5	0,0003	retangular	0,0002	31,6228	0,0126	0,3	0,0003	retangular	0,0002	50,1187	0,0200

2.2) Não linearidade, determinada através também de interpolação linear da equação 4-8 e da tabela 4.5:

Tabela 4.5 - Não linearidade, através de interpolação linear da equação 5-6

<u>Lambda 950</u>						<u>Cary 5E</u>					
Região espectral: UV/Vis											
A	Exatidão	distribuição	u(A)	T (%)	u(T) (%)	A	Exatidão	distribuição	u(A)	T (%)	u(T) (%)
3	0,0200	retangular	0,0115	0,1000	0,0027	3	0,0081	retangular	0,0047	0,1000	0,0011
2,5	0,0200	retangular	0,0115	0,3162	0,0084	2,5	0,0081	retangular	0,0047	0,3162	0,0034
2	0,0170	retangular	0,0098	1,0000	0,0226	2	0,0018	retangular	0,0010	1,0000	0,0024
1,5	0,0170	retangular	0,0098	3,1623	0,0715	1,5	0,0018	retangular	0,0010	3,1623	0,0076
1	0,0060	retangular	0,0035	10,0000	0,0798	1	0,001	retangular	0,0006	10,0000	0,0133

2.3) Luz parasita, determinada através de interpolação linear da equação 4-9 e da tabela 4.6:

$$u(T) = s(T) \times \sqrt{12}$$

Equação 4-9**Tabela 4.6 - 2.c. Luz parasita, através de interpolação linear da equação 4-8**

<i>Lambda 950</i>				<i>Cary 5E</i>			
λ (nm)	$s(T \%)$	distribuição	$u(T \%)$	λ (nm)	$s(T \%)$	distribuição	$u(T \%)$
370	0,00007	retangular	0,0000	370	0,00008	retangular	0,0000
895	0,00040	retangular	0,0002	895	0,00045	retangular	0,0003
1420	0,00040	retangular	0,0001	1420	0,00045	retangular	0,0001
1892,5	0,00050	retangular	0,0003	1892,5	0,00050	retangular	0,0003
2365	0,00050	retangular	0,0001	2365	0,00050	retangular	0,0001

Finalmente, calcula-se a incerteza pelo método do tipo B resultante, $u_B(T_a)$, que tem em conta as componentes dadas atrás, e é expressa pela equação 4-10:

$$u_B^2(T_a) = \sqrt{u_{\lambda}^2(T_a) + u_{\text{ex. fot.}}^2(T_a) + u_{\text{n. lin.}}^2(T_a) + u_{\text{luz par.}}^2(T_a)}$$

Equação 4-10

iii. Cálculo da incerteza resultante $u(T_a)$.

Com os cálculos anteriores concluídos, já é possível apresentar os valores de T_a e respetivas incertezas associadas, $u(T_a)$, aplicando a equação 4-11:

$$u(T_a) = \sqrt{u_A^2(T_a) + u_B^2(T_a)}$$

Equação 4-11

Ao calibrar o espectrofotómetro com os padrões referidos, iremos obter as já referidas retas de calibração, definidas pela equação [30][28].

$$e(\lambda) = a_0 + a_1 T_a(\lambda)$$

Equação 4-12

Onde, $e(\lambda)$ representa o erro associado a $T_a(\lambda)$. Desta forma, esta reta aplicar-se-á a cada medição, em cada comprimento de onda distinto. O valor do erro, será subtraído ao valor lido pelo espectrofotómetro, $T_a(\lambda)$, e obter-se-á o valor ‘‘real’’ do fator de transmissão do filtro em determinado comprimento de onda, $T_r(\lambda)$:

$$T_r(\lambda) = T_a(\lambda) - e(\lambda)$$

Equação 4-13

Os valores dos coeficientes a_0 e a_1 , na expressão do erro, $e(\lambda)$, são determinados através de uma regressão linear das medições dos filtros padrão e são dados pelas equações 4-14 e 4-15:

$$a_1 = \frac{\text{cov}(T_a(\lambda); e(\lambda))}{v(T_a(\lambda))} \quad \text{Equação 4-14}$$

$$a_0 = e_{\bullet}(\lambda) - a_1 T_{a\bullet}(\lambda) \quad \text{Equação 4-15}$$

Onde, $\text{cov}(T_a(\lambda); e(\lambda))$ é a covariância entre os valores de $T_a(\lambda)$ e os de $e(\lambda)$ e $v(T_a(\lambda))$ é a variância dos valores de $T_a(\lambda)$.

Como abordado no subcapítulo 3.3., uma vez que o valor T_r , se trata de um resultado obtido após a calibração do espectrofotômetro, há que ter em conta, não só as incertezas associadas ao valor de T_a (as incertezas associadas à repetição das medições e as incertezas associadas às especificações técnicas do espectrofotômetro), mas também as componentes de incerteza associadas à calibração do espectrofotômetro.

Assim, e com o auxílio do GUM, deduz-se a expressão de incerteza combinada associada ao resultado da calibração (através da manipulação das equações 3-11, da incerteza padrão combinada e 4-13, do valor verdadeiro do fator de transmissão medido) que será dada pela equação 4-16, desenvolvendo a expressão abaixo:

$$u_c^2(T_r) = \left(\frac{\partial f}{\partial e(\lambda)} \right)^2 u^2(e(\lambda)) + \left(\frac{\partial f}{\partial T_a} \right)^2 u^2(T_a)$$

Resulta então a equação para incerteza combinada associada ao resultado de calibração, T_r :

$$u_c(T_r) = \sqrt{u^2(e(\lambda)) + u^2(T_a)} \quad \text{Equação 4-16}$$

É preciso ainda as componentes de incerteza associadas à calibração do espectrofotômetro, e portanto deduz-se a incerteza-padrão associada ao valor do erro, $e(\lambda)$, que é dada pela equação 4-17:

$$u(e(\lambda)) = s_{yx} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{(T_a(\lambda) - T_{c\bullet}(\lambda))^2}{(p-3) \times v(T_c(\lambda))}} \quad \text{Equação 4-17}$$

Onde s_{yx}^2 , é dado pela equação 4-18:

$$s_{yx}^2 = \frac{1}{(m-2)} \sum_{i=1, m} (e_{c,i}(\lambda) - e_{r,i}(\lambda))^2 \quad \text{Equação 4-18}$$

Nesta equação, $e_{c,i}(\lambda)$ é o erro do fator $T_{c,i}(\lambda)$ medido para os filtros padrão, $e_{r,i}(\lambda)$ é o erro calculado pela equação 4-10, nos pontos $T_{c,i}(\lambda)$ e m é o número de pontos experimentais para esses valores, $T_{c,i}(\lambda)$; $v(T_c(\lambda))$ é a variância dos $T_{c,i}(\lambda)$ e n , o número de repetições por ponto experimental.

Depois de obtidos estes parâmetros, efetuando os cálculos através de um ficheiro do programa Excel da Microsoft, deduz-se a partir da incerteza combinada, $u_c(T_r)$, com a equação 3-14, a incerteza expandida, na qual se utiliza o fator de expansão $k = 2$ (que para uma distribuição normal, corresponde a uma probabilidade de 95 % aproximadamente) [16].

4.7. Práticas de Laboratório

Para a otimização dos resultados, e principalmente, preservação dos equipamentos de alta qualidade existentes e das amostras e filtros padrão certificados, há que ter em conta as práticas recomendadas de laboratório, assim como as que são recomendadas pelos fabricantes dos equipamentos nos respetivos manuais e pelo NPL nos certificados de calibração. Os principais pontos a ter em consideração serão então os seguintes:

- 1) O meio ambiente, deve ser controlado, isto é: o equipamento deve ser operado em meio limpo e num local com estabilidade geométrica e sem exposição direta ao ar condicionado.
- 2) Também a temperatura e humidade relativa deverão ser controladas e estar dentro dos intervalos aceitáveis e recomendados pelos fabricantes (temperatura no intervalo [10°C; 35°C] e humidade relativa no intervalo [10 %HR; 70%HR]. É necessário verificar também que se mantém dentro dos valores em que se obtiveram os resultados presentes nos certificados correspondentes às amostras ou padrões em análise (geralmente, temperaturas rondam os $21 \pm 0,5$ °C). Estas condições são registadas em todos os ensaios realizados no laboratório, com o auxílio de um termohigrómetro aí existente (figura 4.22).



Figura 4.22 - Termohigrómetro utilizado no LE

3) Os espectrofotômetros deverão ser ligados pelo menos com uma hora de antecedência à utilização, para garantir a estabilidade de todos os seus componentes nas condições ambiente em que se encontra.

4) De seguida, devem ser efetuados os testes de desempenho dos espectrofotômetros através dos programas informáticos respetivos, antes de proceder a qualquer ensaio.

5) Iniciado o ensaio, as amostras em estudo deverão ser manuseadas com luvas de algodão sem pelos, e, ambas as faces da amostra deverão ser submetidas a um jacto de azoto gasoso durante cerca 5 segundos de forma a remover impurezas que possam interferir nos resultados., antes de serem colocadas no porta-amostras do espectrofotómetro (figuras 4.23 e 4.24).



Figura 4.23 - Espectrofotómetros e azoto comprimido

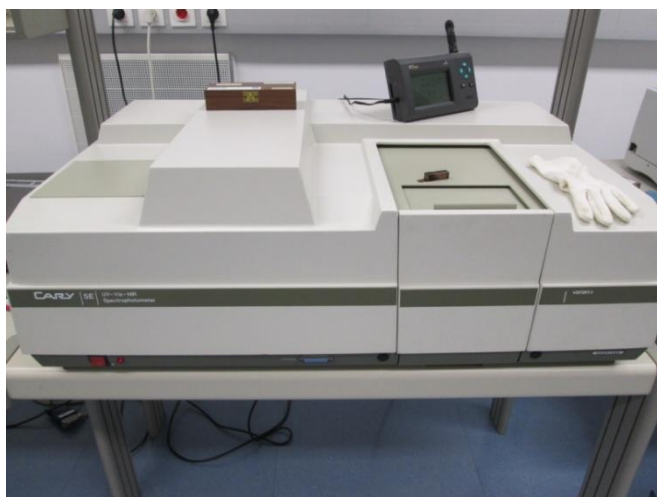


Figura 4.24 - Espectrofotómetro, caixa que contém filtros padrão de fator de transmissão, termohigrómetro, amostra totalmente opaca e luva de manuseamento das amostras

6) Antes de dar início à medição, deve esperar-se pelo menos um minuto após o fecho da porta do compartimento-amostra do espectrofotómetro, de forma a garantir a estabilidade ambiental no seu interior [30][28].

5. Parte Experimental

5.1. Validação do Método de Ensaio

O objetivo deste subcapítulo do capítulo 5 é apresentar a validação do método de ensaio utilizado no Laboratório de Espectrofotometria para obtenção dos fatores de transmissão e também verificar a compatibilidade metrológica entre os espectrofotômetros Lambda 950 e Cary 5E.

Para tal, são necessários materiais de referência certificados (MRC). Um MRC possui um valor grandeza e uma incerteza associada. É muito importante, portanto, que o fornecimento desses MRC seja realizado por organismos reconhecidos e confiáveis, como por exemplo: INMETRO, NIST, LGC, NPL, etc. Na avaliação da tendência utilizando um material de referência certificado, os valores obtidos pelo laboratório – média e o desvio padrão de uma série de ensaios – devem ser comparados com os valores certificados do material de referência. Para esta comparação podem ser utilizados diversos critérios de decisão respeitando um dado parâmetro: erro relativo, índice z (z -score) e erro normalizado. Quando o valor obtido não estiver dentro do intervalo da região de aceitação para o valor certificado, o laboratório deve procurar as causas desse desvio e procurar eliminá-las [31].

Para a validação do método de ensaio escolheram-se 6 amostras, JJ93, JL93, JN93, F2, F3 e F4 e mediram-se os respectivos fatores de transmissão. De seguida, avaliaram-se as respectivas incertezas de medição associadas segundo o GUM e de acordo com o “Procedimento Técnico 6014007508-0”. O critério de decisão quanto à validação do método foi considerando os erros relativos.

Foram realizados estudos anteriormente sobre a influência de parâmetros como a largura da fenda (SBW – *Spectral Band Width*), tempo de resposta do detetor (*ave time*), o número de repetições das medições (n ciclos), assim como a influência das condições de trabalho (T e %HR). Para minimizar os erros relativos e incertezas associadas à medição foram determinados os valores ótimos desses parâmetros: largura de fenda de no máximo igual a 5nm, tempo de resposta do detetor de 0,8s ou 1s, e de 5 ciclos de medições no mínimo [4][28].

No presente trabalho as medições foram efetuadas nos comprimentos de onda seguintes: 400 nm, 440 nm, 450 nm, 465 nm, 500 nm, 546 nm, 550 nm, 590 nm, 600 nm, 635 nm e 650 nm.

Como o objetivo final é comparar os resultados obtidos pelo Lambda 950 com os resultados obtidos com o Cary 5E, os parâmetros a utilizar devem ser exactamente os mesmos em ambos os equipamentos, assim como o método de medição, e as condições de trabalho (temperaturas e humidades relativas semelhantes). Posto isto, os parâmetros utilizados foram: largura espectral da banda de 1 nm (dados que os resultados que estão nos certificados de calibração das amostras

escolhidas, foram obtidos com SBW de 1nm), tempo de resposta do detetor de 0,8 s e 5 ciclos de medição.

5.1.1. Registo e análise dos resultados

A recolha de dados fez-se a partir dos programas de aquisição de dados do Lambda 950 e do Cary 5E, abordados no subcapítulo 4.5. É de referir que os comprimentos de onda escolhidos foram escolhidos de acordo com os presentes nos certificados de calibração do NPL (no que diz respeito às amostras JJ93, JL93 e JN93) e na caixa de arrumação dos filtros F2, F3 e F4. Nestas referências, para as amostras JJ93, JL93 e JN93, os fatores de transmissão foram obtidos para os comprimentos de onda de 400 nm, 450 nm, 500 nm, 550 nm, 600 nm e 650 nm enquanto que para os filtros F2, F3 e F4, foram obtidos para os comprimentos de onda de 440 nm, 465 nm, 546 nm, 590 nm e 635 nm. Para as amostras.

i. Cálculos dos valores de fator de transmissão $T_a(\lambda)$ e respetivos desvio-padrão $u(T_a(\lambda))$

Após a aquisição dos dados através do programa informático associado ao espectrofotómetro, recorre-se a um ficheiro de Excel, para efetuar os cálculos das médias aritméticas dos valores lidos e dos respetivos desvios-padrão através das equações 3-3 e 3-4. As médias são calculadas para um n igual a 5, uma vez que foram sempre feitas 5 medições. Como referido no subcapítulo 4.5., para diminuir os efeitos da luz parasita, ruído e da não-linearidade dos detetores, a sequência de medições seguida foi: 0% (T_{0_1}), 100% (T_{100_1}), $T_{a,F4}^*$, $T_{a,F3}^*$, $T_{a,F2}^*$, 100% (T_{100_2}), 0% (T_{0_2}), $T_{a,JJ93}^*$, $T_{a,JL93}^*$, $T_{a,JN93}^*$, 100% (T_{100_3}), 0% (T_{0_3}), para que fosse possível obter os $T_a(\lambda)$ respetivos posteriormente através da equação 4-3, como exposto no subcapítulo 4.6.

Os valores médios (obtidos, como já referido em 4.5.1., através da média aritmética das 5 medições efetuadas) de T_{0_1} , T_{100_1} , T_{0_2} , T_{100_2} , encontram-se na tabela 5.1, assim como os respetivos desvios-padrão, relativamente aos dados adquiridos com o Lambda 950; os valores médios de $T_{a,F4}^*$, $T_{a,F3}^*$, $T_{a,F2}^*$, $T_{a,JJ93}^*$, $T_{a,JL93}^*$, $T_{a,JN93}^*$, encontram-se na tabela 5.2, assim como os respetivos desvios-padrão. Os dados não tratados adquiridos com o Lambda 950, encontram-se em anexo para que se possa ter uma ideia da extensão de resultados adquiridos através dos *softwares* associados aos espectrofotómetros.

Tabela 5.1- Valores de 0% $T(\lambda)$ e de 100% $T(\lambda)$ no 1º dia de medições, respectivas médias e desvios-padrão, obtidos com o espectrofotômetro Lambda 950

λ (nm)	0% T						100 % T					
	$T_{0,1}(\lambda)$	s1 / %	$T_{0,2}(\lambda)$	s2 / %	$T_0(\lambda)$	sm / %	$T_{100,1}(\lambda)$	s1 / %	$T_{100,2}(\lambda)$	s2 / %	$T_{100}(\lambda)$	sm / %
400	-0,0034	0,0000	-0,0038	0,0000	-0,0036	0,0000	100,00	0,00	99,99	0,00	99,99	0,00
440	-0,0035	0,0000	-0,0035	0,0000	-0,0035	0,0000	99,99	0,00	99,98	0,00	99,98	0,00
450	-0,0033	0,0000	-0,0039	0,0000	-0,0036	0,0000	99,99	0,00	99,97	0,00	99,98	0,00
465	-0,0037	0,0000	-0,0039	0,0000	-0,0038	0,0000	99,98	0,00	99,96	0,00	99,97	0,00
500	-0,0032	0,0000	-0,0035	0,0000	-0,0034	0,0000	99,98	0,00	99,97	0,00	99,97	0,00
546	-0,0034	0,0000	-0,0036	0,0000	-0,0035	0,0000	99,97	0,00	99,96	0,00	99,97	0,00
550	-0,0033	0,0000	-0,0038	0,0000	-0,0035	0,0000	99,98	0,00	99,97	0,00	99,97	0,00
590	-0,0035	0,0000	-0,0038	0,0000	-0,0037	0,0000	99,97	0,00	99,96	0,00	99,97	0,00
600	-0,0038	0,0000	-0,0039	0,0000	-0,0039	0,0000	99,98	0,00	99,96	0,00	99,97	0,00
635	-0,0036	0,0000	-0,0037	0,0000	-0,0037	0,0000	99,97	0,00	99,95	0,00	99,96	0,00
650	-0,0034	0,0000	-0,0036	0,0000	-0,0035	0,0000	100,37	0,00	100,34	0,00	100,35	0,00

Tabela 5.2 - Valores T_a^* dos filtros F2, F3, F4, JJ93, JL93 e JN93 no 1º dia de medições e respectivos desvios padrão

Amostra	F2		F3		F4		JJ93		JL93		JN93	
λ (nm)	$T_a^*(\lambda)$	s1 / %	$T_a^*(\lambda)$	s1 / %	$T_a^*(\lambda)$	s1 / %	$T_a^*(\lambda)$	s1 / %	$T_a^*(\lambda)$	s1 / %	$T_a^*(\lambda)$	s1 / %
400	30,3870	0,0000	54,0262	0,0001	8,8450	0,0000	68,9734	0,0002	27,8751	0,0001	1,9867	0,0000
440	31,2608	0,0000	53,2083	0,0001	10,1553	0,0000	68,8163	0,0001	29,6784	0,0000	2,9953	0,0000
450	32,6976	0,0001	54,8156	0,0000	10,9473	0,0000	69,9234	0,0001	30,8193	0,0000	3,2962	0,0000
465	34,3808	0,0001	56,8554	0,0000	11,9453	0,0000	71,3072	0,0001	32,1428	0,0000	3,7321	0,0000
500	32,0305	0,0000	55,5802	0,0000	10,8403	0,0000	70,4731	0,0001	30,3611	0,0000	3,3634	0,0000
546	32,8816	0,0000	56,5356	0,0000	11,3586	0,0000	70,9539	0,0001	30,9155	0,0000	3,4645	0,0000
550	32,8767	0,0000	56,5436	0,0001	11,3704	0,0000	70,9519	0,0001	30,9224	0,0000	3,4646	0,0000
590	30,1942	0,0000	54,4417	0,0000	10,4239	0,0000	69,6070	0,0001	29,4396	0,0000	3,2712	0,0000
600	30,2303	0,0000	54,3630	0,0000	10,5795	0,0000	69,5422	0,0001	29,6447	0,0000	3,3873	0,0000
635	31,1114	0,0000	54,4192	0,0001	11,5596	0,0000	69,5717	0,0001	30,9944	0,0000	4,0412	0,0000
650	31,0758	0,0000	54,1072	0,0000	11,8337	0,0000	69,5364	0,0001	31,4125	0,0000	4,3708	0,0000

Com estes dados, calculam-se agora (através da equação 4-3) os valores de $T_a(\lambda)$ e também os valores dos desvios-padrão associados a $T_a(\lambda)$, $s(T_a)$, obtidos através da equação 3-5. Assim, nas tabelas 5.3 e 5.4, apresenta-se os valores de $T_a(\lambda)$, $s(T_a(\lambda))$, para os filtros utilizados neste ensaio, obtidos com o espectrofotômetro Lambda 950 e com o espectrofotômetro Cary 5E, no primeiro dia de medições.

Tabela 5.3 - Valores T_a dos filtros F2, F3, F4, JJ93, JL93 e JN93 no 1º dia de medições e respetivos desvios padrão, com o espectrofotómetro Lambda 950

Amostra	F4		F3		F2		JJ93		JL93		JN93	
λ (nm)	$T_a(\lambda)$	$s(T_a)$	$T_a(\lambda)$	$s(T_a)$	$T_a(\lambda)$	$s(T_a)$	$T_a(\lambda)$	$s(T_a)$	$T_a(\lambda)$	$s(T_a)$	$T_a(\lambda)$	$s(T_a)$
400	8,8489	0,0000	30,3915	0,0001	54,0314	0,0001	68,9751	0,0002	27,8778	0,0001	1,9901	0,0000
440	10,1602	0,0000	31,2686	0,0000	53,2191	0,0001	68,8262	0,0001	29,6846	0,0000	2,9991	0,0000
450	10,9528	0,0000	32,7067	0,0001	54,8285	0,0001	69,9345	0,0002	30,8262	0,0001	3,3000	0,0000
465	11,9520	0,0000	34,3927	0,0001	56,8727	0,0000	71,3253	0,0001	32,1530	0,0000	3,7365	0,0000
500	10,8463	0,0000	32,0418	0,0000	55,5972	0,0000	70,4890	0,0001	30,3700	0,0001	3,3675	0,0000
546	11,3654	0,0000	32,8945	0,0000	56,5553	0,0000	70,9735	0,0001	30,9261	0,0000	3,4690	0,0000
550	11,3764	0,0000	32,8874	0,0001	56,5595	0,0001	70,9659	0,0001	30,9305	0,0000	3,4686	0,0000
590	10,4306	0,0000	30,2069	0,0000	54,4616	0,0000	69,6255	0,0001	29,4495	0,0000	3,2755	0,0000
600	10,5860	0,0000	30,2416	0,0000	54,3802	0,0001	69,5568	0,0002	29,6531	0,0001	3,3916	0,0000
635	11,5675	0,0000	31,1263	0,0000	54,4426	0,0001	69,5926	0,0001	31,0058	0,0000	4,0460	0,0000
650	11,7951	0,0000	30,9688	0,0001	53,9183	0,0002	69,2843	0,0002	31,3008	0,0001	4,3587	0,0000

Tabela 5.4 - Valores T_a dos filtros F2, F3, F4, JJ93, JL93 e JN93 no 1º dia de medições e respetivos desvios padrão $u(T_a)$ com o espectrofotómetro Cary SE

Amostra	F4		F3		F2		JJ93		JL93		JN93	
λ (nm)	$T_a(\lambda)$	$s(T_a)$	$T_a(\lambda)$	$s(T_a)$	$T_a(\lambda)$	$s(T_a)$	$T_a(\lambda)$	$s(T_a)$	$T_a(\lambda)$	$s(T_a)$	$T_a(\lambda)$	$s(T_a)$
400	8,9157	0,0000	30,4252	0,0001	53,9820	0,0001	68,7939	0,0002	27,9625	0,0001	2,0015	0,0000
440	10,1866	0,0000	31,2395	0,0001	53,1125	0,0001	68,6362	0,0001	29,6839	0,0000	2,9898	0,0000
450	10,9982	0,0000	32,7223	0,0000	54,7648	0,0000	69,7821	0,0001	30,8495	0,0000	3,2957	0,0000
465	11,9728	0,0000	34,3568	0,0000	56,7632	0,0001	71,1438	0,0001	32,1362	0,0000	3,7224	0,0000
500	10,8537	0,0000	31,9933	0,0000	55,4675	0,0001	70,3099	0,0001	30,3172	0,0000	3,3496	0,0000
546	11,3777	0,0000	32,8517	0,0000	56,4246	0,0001	70,8051	0,0001	30,8636	0,0000	3,4504	0,0000
550	11,3858	0,0000	32,8403	0,0000	56,4237	0,0000	70,7945	0,0001	30,8645	0,0000	3,4508	0,0000
590	10,4314	0,0000	30,1480	0,0001	54,3114	0,0001	69,4476	0,0001	29,3614	0,0000	3,2574	0,0000
600	10,5912	0,0000	30,1933	0,0001	54,2380	0,0001	69,3893	0,0002	29,5701	0,0001	3,3741	0,0000
635	11,5658	0,0000	31,0654	0,0000	54,2932	0,0000	69,4293	0,0001	30,9111	0,0000	4,0265	0,0000
650	11,8031	0,0001	30,9178	0,0003	53,7758	0,0006	69,1347	0,0005	31,2152	0,0002	4,3417	0,0000

Estas medições, repetiram-se num segundo dia, e os valores finais de T_a de cada um dos filtros é a média entre os T_a obtidos em cada um dos dias i.e. $(T_{a,1^\circ\text{dia}} + T_{a,2^\circ\text{dia}})/2$.

Por se terem repetido as medições nas mesmas condições no dia seguintes, os resultados assim obtidos podem ser considerados de reprodutibilidade. Por esse motivo, foram posteriormente tratados, calculando as incertezas padrão associadas às medições, pelo método do tipo A e pelo método do tipo B, seguindo o procedimento descrito na secção 4.6.

ii. Cálculos das incertezas pelo método do tipo A

Os cálculos foram feitos para todos os filtros em análise, mas dada a quantidade de dados, usa-se apenas como exemplo o filtro F4. Apresenta-se a tabela 5.5, com os valores obtidos do desvio-padrão de repetibilidade s_r e de reprodutibilidade S_R (que corresponde a $u_A(T_a)$), através das equações 3-4 e 4-4 para os dados adquiridos com ambos os espectrofotômetros:

Tabela 5.5 - Valores de T_a , s_r , S_M e S_R , do filtro F4, numa média sobre dois dias

Amostra F4	Lambda 950				Cary 5E			
λ / nm	T_a / %	s_r / %	S_M / %	S_R / %	T_a / %	s_r / %	S_M / %	S_R / %
400	8,8561	0,0000	0,0001	0,0001	8,9204	0,0000	0,0000	0,0000
440	10,1643	0,0000	0,0000	0,0000	10,1898	0,0000	0,0000	0,0000
450	10,9519	0,0000	0,0000	0,0000	11,0008	0,0000	0,0000	0,0000
465	11,9510	0,0000	0,0000	0,0000	11,9755	0,0000	0,0000	0,0000
500	10,8412	0,0000	0,0001	0,0001	10,8546	0,0000	0,0000	0,0000
546	11,3573	0,0000	0,0001	0,0001	11,3766	0,0000	0,0000	0,0000
550	11,3680	0,0000	0,0001	0,0001	11,3847	0,0000	0,0000	0,0000
590	10,4209	0,0000	0,0002	0,0002	10,4290	0,0000	0,0000	0,0000
600	10,5757	0,0000	0,0002	0,0002	10,5885	0,0000	0,0000	0,0000
635	11,5570	0,0000	0,0002	0,0002	11,5631	0,0000	0,0000	0,0000
650	11,7854	0,0000	0,0002	0,0002	11,8001	0,0001	0,0000	0,0001

iii. Cálculos das incertezas pelo método do tipo B

Ainda com o exemplo do filtro F4, para melhor percepção do procedimento de cálculos de incerteza, a tabela 5.6 apresenta os resultados de todas as componentes das incertezas de medição pelo método do tipo B. Trata-se das componentes devidas ao comprimento de onda e de origem fotométrica calculadas como exposto em 4.6.

Tabela 5.6 - Valor de $T_a(\lambda)$ e componentes da incerteza de tipo B de medição do filtro F4

$u_B(T_a)$										
F4 λ (nm)	Lambda 950					Cary 5E				
	T (%)	1. Componente devida à incerteza sobre λ :	2. Componentes fotométricos:			T (%)	1. Componente devida à incerteza sobre λ :	2. Componentes fotométricos:		
			2.a. Exactidão fotométrica	2.b. Não linearidade	2.c. Luz parasita			2.a. Exactidão fotométrica	2.b. Não linearidade	2.c. Luz parasita
400	8,8561	0,0016	0,0080	0,0798	0,0000	8,9204	0,0019	0,0080	0,0133	0,0000
440	10,1643	0,0039	0,0080	0,0798	0,0000	10,1898	0,0049	0,0080	0,0133	0,0000
450	10,9519	0,0033	0,0080	0,0798	0,0000	11,0008	0,0039	0,0080	0,0133	0,0000
465	11,9510	0,0016	0,0080	0,0798	0,0000	11,9755	0,0019	0,0080	0,0133	0,0000
500	10,8412	0,0006	0,0080	0,0798	0,0000	10,8546	0,0007	0,0080	0,0133	0,0000
546	11,3573	0,0001	0,0080	0,0798	0,0000	11,3766	0,0001	0,0080	0,0133	0,0000
550	11,3680	0,0012	0,0080	0,0798	0,0000	11,3847	0,0014	0,0080	0,0133	0,0000
590	10,4209	0,0008	0,0080	0,0798	0,0000	10,4290	0,0010	0,0080	0,0133	0,0000
600	10,5757	0,0014	0,0080	0,0798	0,0000	10,5885	0,0017	0,0080	0,0133	0,0000
635	11,5570	0,0008	0,0080	0,0798	0,0000	11,5631	0,0010	0,0080	0,0133	0,0000
650	11,7854	0,0008	0,0080	0,0798	0,0000	11,8001	0,0011	0,0080	0,0133	0,0000

A tabela 5.7. apresenta a resultante, $u_B(T_a)$ calculada através da equação 4-9.

Tabela 5.7 -Valores de $u_B(T_a)$ do filtro F4

F4	$u_B(T_a)$	
λ (nm)	Lambda 950	Cary 5 E
400	0,0802	0,0156
440	0,0803	0,0163
450	0,0802	0,0160
465	0,0802	0,0156
500	0,0802	0,0155
546	0,0802	0,0155
550	0,0802	0,0156
590	0,0802	0,0155
600	0,0802	0,0156
635	0,0802	0,0155
650	0,0802	0,0155

iv. Cálculo da incerteza resultante $u(T_a)$.

Estamos em condições de calcular então a incerteza resultante, $u(T_a)$, associadas aos valores de T_a , através da equação 4-10. Tais valores encontram-se na tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Incerteza resultante de T_a do filtro F4

F4	Lambda 950				Cary 5-E			
λ (nm)	T (%)	$u_A(T_a)$	$u_B(T_a)$	Resultante $u(T)$ (%)	T (%)	$u_A(T_a)$	$u_B(T_a)$	Resultante $u(T)$ (%)
400	8,8561	0,0001	0,0802	0,0802	8,9204	0,0000	0,0156	0,0156
440	10,1643	0,0000	0,0803	0,0803	10,1898	0,0000	0,0163	0,0163
450	10,9519	0,0000	0,0802	0,0802	11,0008	0,0000	0,0160	0,0160
465	11,9510	0,0000	0,0802	0,0802	11,9755	0,0000	0,0156	0,0156
500	10,8412	0,0001	0,0802	0,0802	10,8546	0,0000	0,0155	0,0155
546	11,3573	0,0001	0,0802	0,0802	11,3766	0,0000	0,0155	0,0155
550	11,3680	0,0001	0,0802	0,0802	11,3847	0,0000	0,0156	0,0156
590	10,4209	0,0002	0,0802	0,0802	10,4290	0,0000	0,0155	0,0155
600	10,5757	0,0002	0,0802	0,0802	10,5885	0,0000	0,0156	0,0156
635	11,5570	0,0002	0,0802	0,0802	11,5631	0,0000	0,0155	0,0155
650	11,7854	0,0002	0,0802	0,0802	11,8001	0,0001	0,0155	0,0155

Os resultados finais de $u(T_a)$ para os 6 filtros em estudo, calculados como para o exemplo do filtro F4, encontram-se na tabela 5.9.

Tabela 5.9 - Incerteza resultante de T_a dos filtros F4, F3, F2, JJ93, JL93 e JN 93

u(T _a) (%) - Resultante												
	Lambda 950						Cary 5E					
λ (nm)	F4	F3	F2	JJ91	JL93	JN93	F4	F3	F2	JJ91	JL93	JN93
400	0,0802	0,0808	0,0808	0,0808	0,0808	0,0240	0,0156	0,0240	0,0240	0,0240	0,0241	0,0085
440	0,0803	0,0811	0,0811	0,0809	0,0810	0,0240	0,0163	0,0256	0,0260	0,0250	0,0250	0,0085
450	0,0802	0,0809	0,0810	0,0809	0,0809	0,0802	0,0156	0,0242	0,0243	0,0242	0,0241	0,0155
465	0,0802	0,0808	0,0808	0,0808	0,0808	0,0802	0,0159	0,0250	0,0243	0,0241	0,0246	0,0155
500	0,0802	0,0808	0,0808	0,0808	0,0808	0,0802	0,0156	0,0241	0,0242	0,0241	0,0241	0,0155
546	0,0802	0,0808	0,0808	0,0808	0,0808	0,0802	0,0155	0,0240	0,0240	0,0240	0,0240	0,0155
550	0,0802	0,0808	0,0808	0,0808	0,0808	0,0802	0,0165	0,0290	0,0272	0,0253	0,0257	0,0155
590	0,0802	0,0808	0,0808	0,0808	0,0808	0,0802	0,0155	0,0240	0,0240	0,0240	0,0240	0,0155
600	0,0802	0,0808	0,0808	0,0808	0,0808	0,0802	0,0156	0,0240	0,0240	0,0240	0,0241	0,0155
635	0,0802	0,0808	0,0808	0,0808	0,0808	0,0802	0,0156	0,0240	0,0242	0,0241	0,0241	0,0156
650	0,0802	0,0808	0,0808	0,0808	0,0808	0,0802	0,0155	0,0242	0,0245	0,0241	0,0241	0,0155

Todos os cálculos foram feitos para todos os filtros, através dos valores lidos por ambos os espectrofotômetros, a fim de se proceder à comparação entre os resultados.

5.1.2. Comparação entre os resultados obtidos com os dois espectrofotômetros.

Os resultados finais de T_a e $u(T_a)$ obtidos depois de todos os cálculos efetuados, estão expostos nas tabelas 5.10 e 5.11.

Tabela 5.10 - Valores de $T_a(\lambda)$ e $u(T_a(\lambda))$ obtidos com o Lambda 950

Lambda 950												
Amostra	F4		F3		F2		JJ93		JL93		JN93	
(nm)	$T_a(\lambda)$	$u(T_a)$	$T_a(\lambda)$	$u(T_a)$	$T_a(\lambda)$	$u(T_a)$	$T_a(\lambda)$	$u(T_a)$	$T_a(\lambda)$	$u(T_a)$	$T_a(\lambda)$	$u(T_a)$
400	8,86	0,08	30,40	0,08	54,02	0,08	68,98	0,08	27,88	0,08	1,99	0,02
440	10,16	0,08	31,27	0,08	53,20	0,08	68,83	0,08	29,69	0,08	3,00	0,02
450	10,95	0,08	32,71	0,08	54,81	0,08	69,94	0,08	30,83	0,08	3,30	0,08
465	11,95	0,08	34,40	0,08	56,86	0,08	71,33	0,08	32,15	0,08	3,74	0,08
500	10,84	0,08	32,04	0,08	55,58	0,08	70,49	0,08	30,36	0,08	3,37	0,08
546	11,36	0,08	32,89	0,08	56,54	0,08	70,98	0,08	30,92	0,08	3,47	0,08
550	11,37	0,08	32,88	0,08	56,54	0,08	70,97	0,08	30,92	0,08	3,47	0,08
590	10,42	0,08	30,20	0,08	54,44	0,08	69,63	0,08	29,44	0,08	3,27	0,08
600	10,58	0,08	30,23	0,08	54,36	0,08	69,56	0,08	29,64	0,08	3,39	0,08
635	11,56	0,08	31,12	0,08	54,42	0,08	69,60	0,08	31,00	0,08	4,04	0,08
650	11,79	0,08	30,96	0,08	53,90	0,08	69,22	0,08	31,26	0,08	4,35	0,08

Tabela 5.11 - Valores de $T_a(\lambda)$ e $u(T_a(\lambda))$ obtidos com o Cary 5E

Amostra (nm)	Cary 5E											
	F4		F3		F2		JJ93		JL93		JN93	
	$T_a(\lambda)$	$u(T_a)$	$T_a(\lambda)$	$u(T_a)$	$T_a(\lambda)$	$u(T_a)$	$T_a(\lambda)$	$u(T_a)$	$T_a(\lambda)$	$u(T_a)$	$T_a(\lambda)$	$u(T_a)$
400	8,92	0,02	30,43	0,02	53,94	0,02	68,74	0,02	27,97	0,02	2,01	0,01
440	10,19	0,02	31,24	0,03	53,09	0,03	68,59	0,03	29,68	0,03	2,99	0,01
450	11,00	0,02	32,72	0,02	54,75	0,03	69,74	0,02	30,85	0,02	3,30	0,02
465	11,98	0,02	34,35	0,02	56,75	0,02	71,10	0,02	32,13	0,02	3,73	0,02
500	10,85	0,02	31,98	0,02	55,45	0,02	70,27	0,02	30,31	0,02	3,35	0,02
546	11,38	0,02	32,84	0,02	56,41	0,02	70,77	0,02	30,86	0,02	3,45	0,02
550	11,38	0,02	32,83	0,02	56,41	0,02	70,76	0,02	30,86	0,02	3,45	0,02
590	10,43	0,02	30,14	0,02	54,30	0,02	69,42	0,02	29,36	0,02	3,26	0,02
600	10,59	0,02	30,18	0,02	54,22	0,02	69,36	0,02	29,56	0,02	3,38	0,02
635	11,56	0,02	31,06	0,02	54,28	0,02	69,41	0,02	30,90	0,02	4,03	0,02
650	11,80	0,02	30,91	0,02	53,77	0,02	69,11	0,02	31,21	0,02	4,34	0,02

Nas tabelas acima, podemos observar que os valores medidos por ambos os espectrofotômetros, são bastante próximos e podemos deduzir que ambos os equipamentos produzem resultados semelhantes. Os resultados fornecidos pelos dois espectrofotômetros têm compatibilidade metrológica, no sentido do VIM, se a diferença entre os valores das medições for menor que a incerteza associada a esta diferença. Esta afirmação pode ser avaliada através da estimativa do erro normalizado dado por [31]:

$$E_n = \frac{x_1 - x_2}{\sqrt{U_1^2 + U_2^2}} \quad \text{Equação 5-1}$$

No numerador, x_1 e x_2 correspondem respectivamente ao valor obtido em laboratório (após o tratamento de dados) e ao valor de referência (i.e. valor do certificado de calibração) e no denominador, as respectivas incertezas expandidas destes valores.

Adaptando a equação 5-1 ao trabalho apresentado, obteremos:

$$E_n = \frac{T_{\text{Lambda 950}} - T_{\text{Cary 5E}}}{\sqrt{U_{\text{Lambda 950}}^2 + U_{\text{Cary 5E}}^2}}$$

Onde $T_{\text{Lambda950}}$ e T_{Cary5E} correspondem aos fatores de transmissão obtidos por cada um dos espectrofotômetros e $U_{\text{Lambda950}}$ e U_{Cary5E} são as incertezas expandidas, obtidas através da multiplicação das incertezas-padrão resultantes $u(T_a)$ por um fator de expansão $k=2$, na hipótese de uma probabilidade de expansão de 0,95.

O resultado é considerado satisfatório $|E_n| \leq 1$, [31]. Os valores dos erros normalizados encontram-se na tabela 5.12.

Tabela 5.12 – Erros normalizados entre valores de T_a obtidos com o Lambda 950 e com o Cary 5E

Amostra	E_n					
	F4	F3	F2	JJ93	JL93	JN93
λ (nm)						
400	-0,39	-0,14	0,52	1,37	-0,49	-0,28
440	-0,16	0,21	0,66	1,38	0,01	0,09
450	-0,30	-0,04	0,39	1,16	-0,13	-0,01
465	-0,15	0,26	0,66	1,35	0,12	0,05
500	-0,08	0,31	0,74	1,28	0,30	0,07
546	-0,12	0,27	0,76	1,22	0,34	0,07
550	-0,10	0,29	0,80	1,21	0,36	0,07
590	-0,05	0,37	0,88	1,24	0,49	0,08
600	-0,08	0,30	0,82	1,15	0,46	0,08
635	-0,04	0,39	0,88	1,14	0,55	0,09
650	-0,09	0,31	0,80	0,63	0,31	0,04

Pode verificar-se que, a amostra JJ93, é a única que origina erros normalizados maiores que 1 (sombreado cor-de-laranja) para praticamente todos os comprimentos de onda em que os fatores de transmissão foram medidos. De facto, observando a tabela 5.8, pode verificar-se que a diferença que compõe o numerador de E_n , $T_{\text{Lambda 950}} - T_{\text{Cary 5E}}$, é maior na amostra JJ93, do que em qualquer outra. Pode-se ainda verificar que para a amostra JN93, obtiveram-se os valores de E_n mais pequenos.

5.1.3. Avaliação dos resultados obtidos quando comparados com os certificados.

Uma outra forma de avaliar a exatidão e fiabilidade do método é através do cálculo do erro relativo (ER) expresso pela equação 5-2 [31]:

$$ER = \frac{T_{\text{certif.}} - T_{\text{experim.}}}{T_{\text{certif.}}} \quad \text{Equação 5-2}$$

Onde, $T_{\text{certif.}}$ e $T_{\text{experim.}}$ correspondem respetivamente aos valores de fator de transmissão dados pelo certificado de calibração e o obtido em laboratório. Desta forma poderemos concluir qual dos espectrofotómetros nos permite obter valores mais próximos dos que se encontram nos certificados (relativamente aos filtros JJ93, JL93 e JN93) e dos que se encontram na respetiva caixa de arrumação dos filtros F2, F3 e F4. Procede-se para tal, ao cálculo dos erros relativos e para esta avaliação, os comprimentos de onda em que foram avaliados os ER, foram escolhidos de acordo com os que se encontram nos respetivos certificados. Os resultados encontram-se nas tabelas 5.13 e 5.14:

Tabela 5.13 - Erros relativos dos fatores de transmissão regular das amostras JJ93, JL93 e JN93

Amostra	T _{cert. NPL}			Erro Relativo Lambda 950 - NPL			Erro Relativo Cary 5E - NPL		
	JJ93	JL93	JN93	JJ93	JL93	JN93	JJ93	JL93	JN93
λ (nm)									
400	71,42	29,11	2,09	0,03	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04
450	72,03	31,90	3,43	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,04
500	72,32	31,17	3,48	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04
550	72,69	31,60	3,58	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,04
600	71,15	30,19	3,50	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,04
650	70,77	31,75	4,49	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03

Tabela 5.14 - Erros relativos dos fatores de transmissão regular das amostras F4, F3 e F2

Amostra	T _{cert. Hellma}			Erro Relativo Lambda 950 - Hellma			Erro Relativo Cary 5E - Hellma		
	F4	F3	F2	F4	F3	F2	F4	F3	F2
λ (nm)									
440	10,52	31,48	53,58	0,03	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01
465	12,33	34,67	57,28	0,03	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01
546	11,64	33,42	56,89	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01
590	10,64	30,76	54,70	0,02	0,02	0,00	0,02	0,02	0,01
635	11,75	31,77	54,45	0,02	0,02	0,00	0,02	0,02	0,00

5.1.4. Conclusão

Concluiu-se portanto que o método de ensaio utilizado no LE é válido porque permite deduzir valores coerentes do ponto de vista de compatibilidade metrológica entre instrumentos de medição e também do ponto de vista da rastreabilidade metrológica neste laboratório, através das incertezas obtidas.

5.2. Certificação de Amostras de Tamanho *Standard*

O objetivo deste subcapítulo é proceder à certificação de amostras à escolha, de tamanho *standard*, existentes no LE, para fatores de transmissão, utilizando o método aprovado no LE para este efeito, que consta do ‘‘Procedimento Técnico 6014007508-01’’, evidenciando o respetivo modelo de calibração.

No subcapítulo 5.1. validou-se parte do método, em que se procede à obtenção dos valores experimentais dos fatores de transmissão regular de amostras, $T_a(\lambda)$. No seguimento desse procedimento, neste subcapítulo pretende-se certificar amostras de tamanho *standard*. O procedimento é: com o espectrofotómetro calibrado, obtém-se os fatores de transmissão $T_a(\lambda)$ e as respetivas incertezas expandidas, apresentam-se os valores corrigidos $T_r(\lambda)$ e procede-se então assim à certificação dos filtros escolhidos. Os filtros escolhidos foram os filtros F2, F3 e F4.

Utilizou-se o espectrofotómetro Cary 5E da Varian e os mesmos parâmetros divulgados em 5.1. O modelo do espectrofotómetro utilizado para certificar os filtros padrão, pelo NPL, foi também o Cary 5E [32]. Para medição dos fatores de transmissão dos filtros padrão existentes no laboratório, consideraram-se os valores do intervalo [400; 650] nm, com um passo de 50 nm. Os filtros utilizados são nove padrões secundários, de nomes HY93, HZ93, JA93, JB93, JC93, JD93, JE93, JF93 e JG93 certificados pelo NPL em 2009. Estes padrões são constituídos por vidro de densidade neutra de 33 mm × 10 mm, montados em uma armação metálica de cor negra de tamanho 12 mm × 12 mm × 56 mm com uma abertura de trabalho de 8 mm × 24 mm como evidenciado na figura 5.1, dentro da respetiva caixa de arrumação [32].



Figura 5.1 - Filtros padrão utilizados para calibrar os espectrofotómetros para medição de fatores de transmissão de amostras de tamanho *standard*

5.2.1. Calibração do espectrofotômetro - obtenção das retas de calibração

De acordo com o “Procedimento Técnico 6014007508-01” o método para calibrar o espectrofotômetro consiste em medir os valores de fatores de transmissão de filtros padrão de fator de transmissão com o espectrofotômetro a calibrar e comparar os valores obtidos com os dos certificados dos filtros padrão a fim de deduzir o respetivo modelo de calibração. Isto corresponde à definição de calibração dada pela mais recente versão do VIM [13] [30].

O registo e o tratamento de dados experimentais, é feito como apresentado na secção 5.1.1. Assim, apresenta-se os resultados dos valores obtidos de $T_a(\lambda)$ e respetivos $u(T_a(\lambda))$ para os filtros-padrão na tabela 5.14. Posteriormente são calculados os erros normalizados, definidos pela equação 5-1, e os resultados encontram-se na tabela 5.15.

Tabela 5.15 - Valores de T_a dos filtros padrão e respetivas incertezas padrão $u(T_a)$

Padrão	HY93		HZ93		JA93		JB93		JC93	
λ (nm)	$T_a^*(\lambda)$	$u(T_a(\lambda))$	$T_a^*(\lambda)$	$u(T_a(\lambda))$	$T_a^*(\lambda)$	$u(T_a(\lambda))$	$T_a^*(\lambda)$	$u(T_a(\lambda))$	$T_a^*(\lambda)$	$u(T_a(\lambda))$
400	89,6900	0,0336	70,3535	0,0446	56,8782	0,0266	29,0019	0,0241	9,6341	0,0156
450	90,0348	0,0274	71,1208	0,0364	58,0229	0,0263	31,8524	0,0246	11,5382	0,0159
500	90,2835	0,0258	71,4949	0,0315	58,6621	0,0247	31,2180	0,0240	11,0507	0,0155
550	90,4809	0,0250	71,9720	0,0274	59,3039	0,0246	31,6927	0,0241	11,3604	0,0156
600	90,6456	0,0247	70,6348	0,0259	57,1626	0,0242	30,3017	0,0241	10,3902	0,0156
650	90,7922	0,0248	70,4543	0,0260	56,7517	0,0248	31,8877	0,0242	11,4758	0,0155
Padrão	JD93		JE93		JF93		JG93			
λ (nm)	$T_a^*(\lambda)$	$u(T_a(\lambda))$	$T_a^*(\lambda)$	$u(T_a(\lambda))$	$T_a^*(\lambda)$	$u(T_a(\lambda))$	$T_a^*(\lambda)$	$u(T_a(\lambda))$		
400	2,1148	0,0085	0,5359	0,0083	0,1613	0,0081	0,0520	0,0080		
450	3,4756	0,0156	1,0525	0,0084	0,3686	0,0083	0,1353	0,0080		
500	3,5570	0,0155	1,0831	0,0083	0,3813	0,0083	0,1406	0,0081		
550	3,6556	0,0155	1,1244	0,0083	0,3998	0,0083	0,1492	0,0080		
600	3,5197	0,0163	1,0735	0,0084	0,3786	0,0083	0,1401	0,0080		
650	4,5742	0,0155	1,5278	0,0083	0,5828	0,0083	0,2323	0,0080		

Tabela 5.16 - Erros normalizados dos filtros padrão HY93, HZ93, JA93, JB93, JC93, JD93, JE93, JF93 e JG93

E_n									
λ (nm)	HY93	HZ93	JA93	JB93	JC93	JD93	JE93	JF93	JG93
400	-0,34	-0,03	-0,04	-0,04	-0,04	-0,04	-0,54	-0,08	0,07
450	-0,35	-0,04	-0,05	-0,05	-0,05	-0,04	-1,22	-0,38	-0,08
500	-0,36	-0,05	-0,06	-0,06	-0,05	-0,03	-0,65	-0,10	0,01
550	-0,41	-0,06	-0,06	-0,06	-0,06	-0,04	-0,57	-0,07	0,06
600	-0,71	-0,10	-0,12	-0,12	-0,11	-0,18	-1,58	-0,44	-0,10
650	-2,27	-0,24	-0,29	-0,29	-0,26	-0,17	-1,03	-0,31	-0,05

Em módulo, apenas 4 valores de E_n são superiores a 1 (7,41% dos resultados), o que não é significativo (sombreados a cor-de-laranja). Os resultados têm portanto compatibilidade metrológica com os valores de referência. A seguir procede-se ao cálculo por regressão linear dos coeficientes das retas de calibração que constituem o modelo de calibração, para cada comprimento de onda, como descrito no procedimento do subcapítulo 4.6. A fim de garantir uma maior linearidade consideram-se duas ordens de grandeza: fatores de transmissão T maiores ou menores que 10%. Os valores dos coeficientes das retas de calibração, dos coeficientes de correlação e dos desvios otimizados entre os valores das retas de calibração e os valores experimentais, $S_{y/x}$, encontram-se na tabela 5.17:

Tabela 5.17 - $T_{\text{cert. NPL}}$ e T dos filtros padrão e coeficientes necessários para a obtenção das retas de calibração

λ (nm)	400		450		500	
	$T_{\text{cert. NPL}}$	T	$T_{\text{cert. NPL}}$	T	$T_{\text{cert. NPL}}$	T
HY93	91,1900	89,6900	91,2600	90,0348	91,3000	90,2835
HZ93	71,3800	70,3535	72,1500	71,1208	72,4900	71,4949
JA93	57,9800	56,8782	59,1600	58,0229	59,6500	58,6621
JB93	29,5200	29,0019	32,4400	31,8524	31,7200	31,2180
JC93	9,7900	9,6341	11,7400	11,5382	11,2200	11,0507
JD93	2,1510	2,1148	3,5300	3,4756	3,5900	3,5570
JE93	0,5450	0,5359	1,0730	1,0525	1,0940	1,0831
JF93	0,1625	0,1613	0,3750	0,3686	0,3830	0,3813
JG93	0,0509	0,0520	0,1365	0,1353	0,1404	0,1406
	≥ 10	≤ 10	≥ 10	≤ 10	≥ 10	≤ 10
a_1	0,98507	0,98398	0,98705	0,98464	0,98872	0,99038
a_0	-0,10319	0,00040	-0,14514	-0,00098	-0,13318	0,00118
Correlação	0,99999	1,00000	0,99999	1,00000	0,99999	1,00000
$S_{y/x}$	0,14122	0,00169	0,15653	0,00257	0,14698	0,00129
λ (nm)	550		600		650	
	$T_{\text{cert. NPL}}$	T	$T_{\text{cert. NPL}}$	T	$T_{\text{cert. NPL}}$	T
HY93	91,3600	90,4809	91,3900	90,6456	91,4400	90,7922
HZ93	72,9500	71,9720	71,5300	70,6348	71,2700	70,4543
JA93	60,2200	59,3039	58,0200	57,1626	57,5500	56,7517
JB93	32,1600	31,6927	30,7400	30,3017	32,3300	31,8877
JC93	11,5100	11,3604	10,5300	10,3902	11,6200	11,4758
JD93	3,6900	3,6556	3,6000	3,5197	4,6200	4,5742
JE93	1,1340	1,1244	1,1000	1,0735	1,5450	1,5278
JF93	0,4010	0,3998	0,3860	0,3786	0,5880	0,5828
JG93	0,1482	0,1492	0,1417	0,1401	0,2331	0,2323
	≥ 10	≤ 10	≥ 10	≤ 10	≥ 10	≤ 10
a_1	0,98976	0,98998	0,99143	0,97736	0,99275	0,98987
a_0	-0,12873	0,00241	-0,16545	0,00065	-0,18678	0,00043
Correlação	0,99999	1,00000	0,99999	1,00000	0,99999	1,00000
$S_{y/x}$	0,16670	0,00054	0,18864	0,00184	0,18940	0,00170

5.2.2. Certificação dos filtros F2, F3 e F4

Aplicando então a reta de calibração aos filtros F2, F3 e F4, é possível certificá-los.

i. Filtro F2

Faz-se a análise da amostra e o tratamento de resultados como 5.1.1., obtendo os fatores de transmissão $T_a(\lambda)$ e $u(T_a(\lambda))$. Através das equações 4-10 e 4-15, obtém-se respectivamente $e(\lambda)$, o erro associado a $T_a(\lambda)$, e a incerteza associada ao valor desse erro, $u(e(\lambda))$. Finalmente, corrige-se o valor T_a , através da equação 4-11, obtendo T_r , e através da expressão 4-14, a incerteza padrão combinada associada ao valor de $T_r(\lambda)$. Os valores constando do certificado de certificação dos filtros, serão os valores das duas últimas colunas da tabela 5.18, onde constam os valores da incerteza expandida e do valor de T_r .

Tabela 5.18- Valores de fator de transmissão lidos ($T_a(\%)$) e corrigidos ($T_r(\%)$), para o filtro F2

F2							
λ (nm)	T_a (%)	$u(T_a(\lambda))$	$e(\lambda)$	$u(e(\lambda))$	$u_{\text{comb}}(T_r(\lambda))$	$U_{\text{exp}}(T_r(\lambda))$	T_r (%)
400	53,52	0,02	-0,92	0,07	0,06	0,12	54,44
450	54,37	0,02	-0,86	0,06	0,06	0,12	55,23
500	55,10	0,02	-0,76	0,06	0,06	0,11	55,87
550	56,05	0,02	-0,71	0,07	0,06	0,12	56,76
600	53,89	0,02	-0,63	0,07	0,07	0,14	54,52
650	53,43	0,02	-0,58	0,07	0,07	0,14	54,01

ii. Filtros F3 e F4

Seguindo o mesmo procedimento, certifica-se agora os filtros F3 e F4.

Os resultados para o presente estudo encontram-se abaixo na tabela 5.19 e 5.20, respectivamente.

Tabela 5.19 - Valores de fator de transmissão lidos ($T_a(\%)$) e corrigidos ($T_r(\%)$) para o filtro F3

F3						
λ (nm)	T_a (%)	$u(T_a(\lambda))$	$e(\lambda)$	$u(e(\lambda))$	$U_{\text{exp}}(T_r(\lambda))$	T_r (%)
400	30,31	0,02	-0,56	0,12	0,23	30,87
450	32,63	0,02	-0,58	0,08	0,16	33,20
500	31,94	0,02	-0,50	0,08	0,15	32,44
550	32,80	0,02	-0,47	0,09	0,16	33,27
600	30,17	0,02	-0,43	0,10	0,19	30,59
650	30,88	0,02	-0,41	0,10	0,19	31,30

Tabela 5.20 - Valores de fator de transmissão lidos ($T_a(\%)$) e corrigidos ($T_r(\%)$) para o filtro F4

F4						
λ (nm)	T_a (%)	$u(T_a(\%))$	$e(\lambda)$	$u(e(\lambda))$	$U_{exp}(T_r(\lambda))$	T_r (%)
400	8,77	0,02	-0,14	0,18	0,04	8,91
450	10,83	0,02	-0,17	0,12	0,24	11,00
500	10,67	0,04	-0,10	0,12	0,23	10,77
550	11,17	0,06	-0,11	0,15	0,28	11,28
600	10,38	0,06	-0,24	0,16	0,31	10,62
650	11,59	0,06	-0,12	0,16	0,31	11,70

Os resultados obtidos, por observação das tabelas 5.17, 5.18 e 5.19, foram para o intervalo de comprimentos de onda [400 nm; 650 nm]:

- O filtro F2 apresentou fatores de transmissão entre os 54,01% e os 56,76% e uma incerteza expandida até 0,14 %;
- O filtro F3 apresentou fatores de transmissão entre os 30,60 % e os 33,30% e uma incerteza expandida até 0,23%;
- O filtro F4 apresentou fatores de transmissão entre os 8,91% e os 11,70% e uma incerteza expandida até 0,36 %.

Assim, os filtros F2, F3 e F4 apresentam para o intervalo [400; 650] nm fatores de transmissão na ordem dos 55%, 32% e 11% respetivamente.

5.3. Calibração e Análise de Amostras de Tamanho Superior ao *Standard*

Recorrendo ao mesmo método utilizado no subcapítulo 5.2., é importante também, calibrar os equipamentos para medição de fatores de transmissão de amostras de tamanho diferente (superior) do *standard*, uma vez que *nem* sempre as amostras que chegam ao LFR para análise, são de tamanho considerado *standard*.

Procedeu-se à calibração de ambos os espectrofotómetros, com o intuito de verificar se também para amostras deste tipo, os resultados obtidos evidenciam compatibilidade metrológica. Como em ambos os espectrofotómetros será necessária a utilização de um acessório diferente, que suporte as amostras, é importante também verificar qual dos espectrofotómetros nos permite obter resultados mais fidedignos, procedendo de novo à comparação dos resultados experimentais com os valores de referencia presentes nos certificados dos filtros padrão e das amostras em estudo.

Para a calibração dos equipamentos, voltamos a usar padrões de referência existentes no LE, também certificados pelo NPL. Neste caso, tratam-se de padrões certificados em Maio de 2006, fabricados pela *David Optronics Limited*, dimensões de 51x51 mm² e cerca de 2mm de espessura e os seguintes nomes: AG06, AH06, AJ06, AK06, AL06 e AM06 (figura 5.3) [33].



Figura 5.2 - Filtros-Padrão de tamanho superior certificados pelo NPL utilizados para calibrar os espectrofotómetros

Foram feitos também 5 ciclos de medições, analogamente ao que foi feito nos subcapítulos anteriores. As medições terão incidido no centro dos filtros, com uma área de medição igual ao tamanho do feixe incidente. Os parâmetros tempo de resposta do detetor e tamanho de fenda (SBW) foram respetivamente 0,8 s e 1 nm, como anteriormente.

Os dados adquiridos referentes a este estudo encontram-se em anexo (Anexo C).

5.3.1. Suporte utilizado com o espectrofotômetro Lambda 950

i. Características do suporte a utilizar

Primeiramente, descreve-se o procedimento que engloba a alteração da configuração do espectrofotômetro, para medição de fator de transmissão de filtros de tamanho diferente do *standard* (figura 5.4).



Figura 5.3- Suporte para amostras de tamanho *standard* (esquerda) e suporte para amostras de tamanho variável (diferente do *standard*)

Para o Lambda 950, existem no LE, dois acessórios, ambos adequados para análise de amostras de tamanho diferente do *standard* (figuras 5.5 e 5.6).



Figura 5.4 - Suporte 1, para amostras de tamanho superior, para o Lambda 950

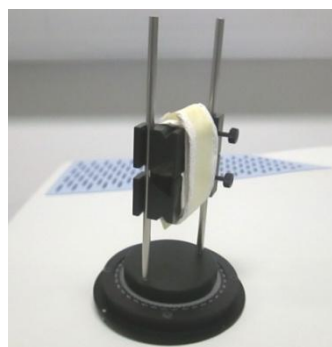


Figura 5.5 - Suporte 2, para amostras de tamanho superior, para o Lambda 950

O tamanho mínimo da amostra que permite o uso deste suporte é 30 mm × 40 mm, e tanto se pode colocar a amostra na posição A ou B (conforme a figura 5.7). Permite ainda variar o ângulo da posição da amostra em relação ao feixe incidente.

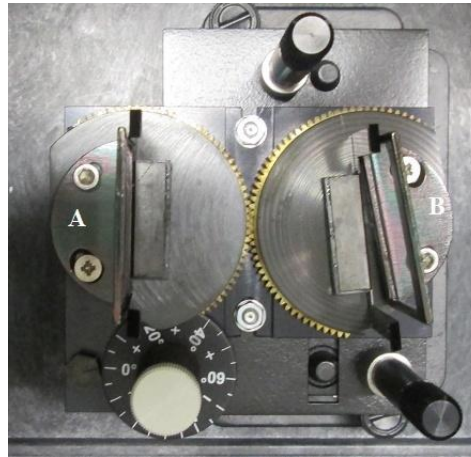


Figura 5.6 - Suporte para amostras sólidas com tamanhos diferentes do tamanho *standard* com duas posições diferentes, A e B

O suporte 2, apresenta uma estabilidade menor comparando com o suporte 1. Por este motivo, escolhe-se o suporte 1 para o efeito pretendido, e na figura 5.3 já se pode ver a montagem de um filtro padrão, numa das posições possíveis, neste suporte.

ii. Otimização do tamanho do feixe incidente

Dada a configuração característica deste suporte, que nos permite variar a posição e ângulo da amostra em relação ao feixe incidente, deve proceder-se um teste, fazendo medições do fator de transmissão de uma amostra e comparar com valores de referência de forma a perceber que posição poderá originar melhores resultados. Num trabalho recente realizado no LE [4], testou-se a amostra MEL-Y2 (acrílico e de dimensões 50,8 mm × 50,8 mm, certificada pela empresa *Hoffman Engineering Corporation*), nas posições A e B, variando em cada uma delas a posição em função do ângulo, para -10°, -5°, 0°, +5° e +10°, no intervalo [640; 700] nm, onde o fator de transmissão permanece mais ou menos constante e de valor aproximadamente 90 %. Verificou-se para esta amostra que a posição B, +5° foi a que proporcionou um melhor feixe, apresentando os valores mais próximos do fator de transmissão de referência igual a 90%. Nas posições em que os ângulos eram negativos, as curvas de transmissão obtidas foram as que mais se afastaram do fator de 90%, e como tal, neste trabalho, testou-se uma amostra, MEL-G2, apenas nas posições A, a 0°, 5° e 10°, e B a 0°, 5° e 10°, como se pode verificar na figura 5.7.

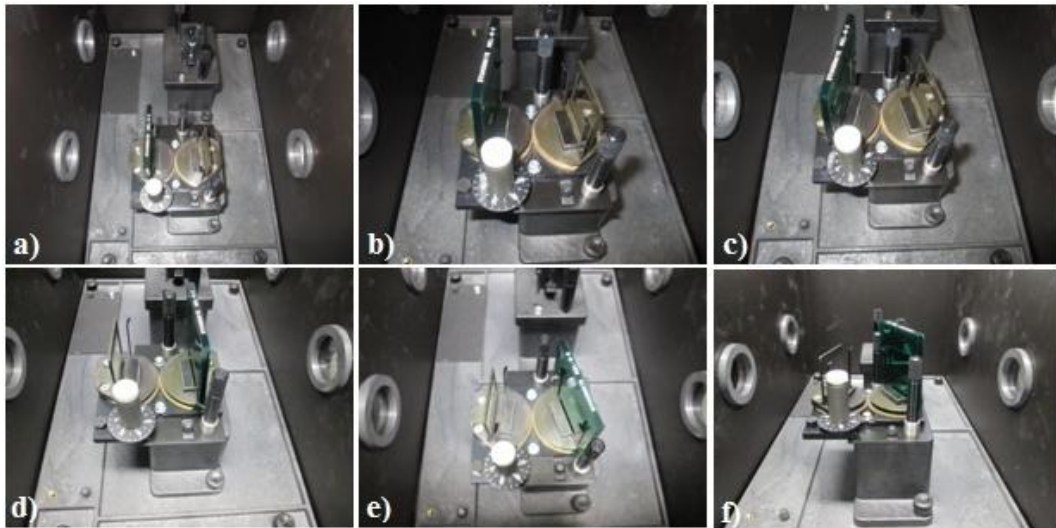


Figura 5.7 - Amostra MEL-G2 nas 6 diferentes posições: a) A, 0°; b) A, 5°; c) A, 10°; d) B, 0°; e) B, 5°; f) B, 10°;

Testou-se a amostra, de forma diferente do que foi feito anteriormente. A curva de transmissão que se encontra no certificado fornecido pela *Hoffman Engineering Corporation* encontra-se na figura abaixo:

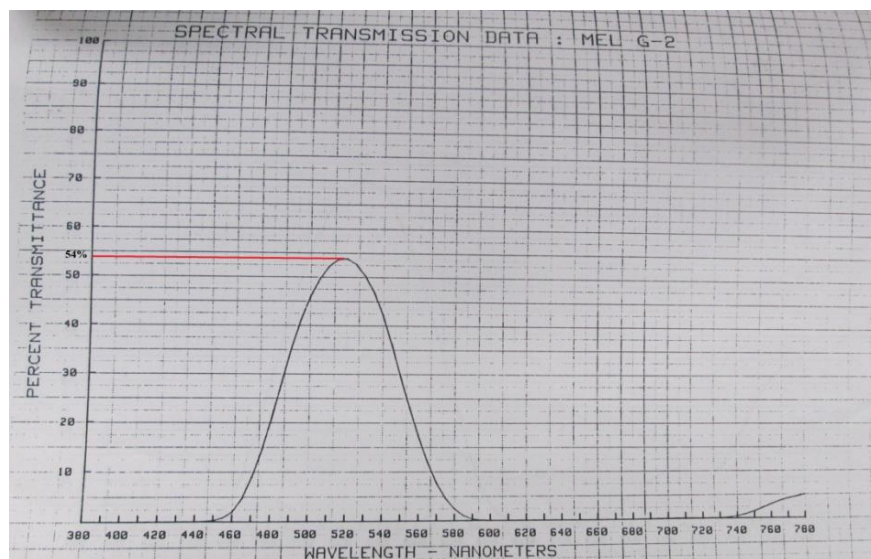


Figura 5.8 - Dados de transmissão espectral, para a amostra MEL Y2, fornecidos pela *Hoffman*

Com o programa *Scan Lambda*, fizeram-se 3 ciclos de medição (por uma questão de otimização de tempo) obtendo com a mesma velocidade de varrimento de comprimento de onda, utilizada pela *Hoffman*, 0,5nm/s, as curvas de transmissão da amostra nas variadas posições, no intervalo [380; 780] nm. As curvas mais satisfatórias, foram aquelas que apresentaram um pico de transmissão mais próximo dos 54% (figura 5.8 como referência) e apresentam-se abaixo, obtidas a

partir de um ficheiro em Excel com os dados adquiridos pelo programa referido. Os gráficos obtidos com o programa associado encontram-se em anexo.

As posições A 5° e B 5° foram então as posições com os picos mais próximos de 54%, sendo que, como se pode observar na figura 5.9, B 5°, o pico da curva de transmissão respetiva aproxima-se mais deste valor.

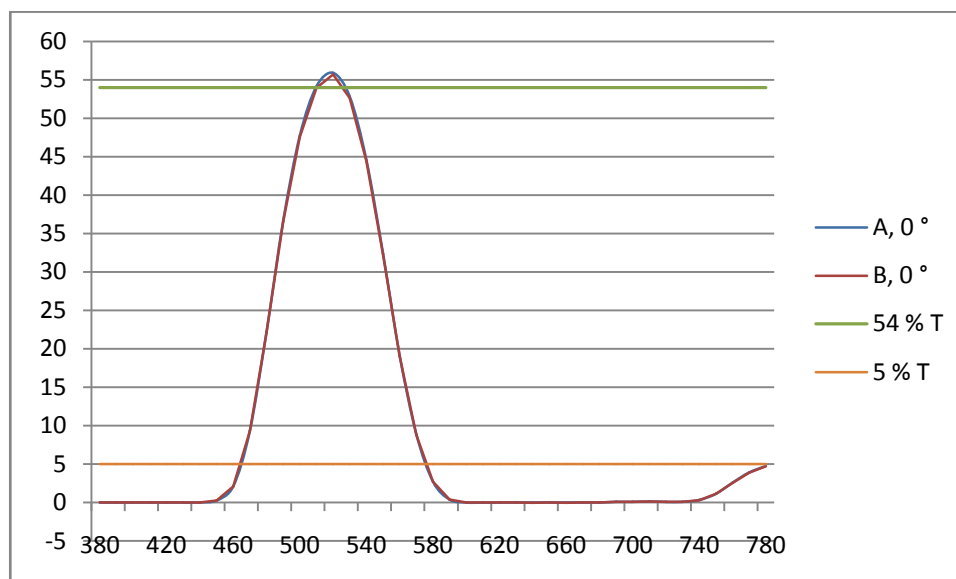


Figura 5.9 – Curvas de fator de transmissão da amostra MEL G2, obtidas nas posições A, 0° e B, 0°.

Para reforçar a decisão de optar pela posição B, 5° procedeu-se ao cálculo do valor médio dos fatores de transmissão lidos, no intervalo [620; 720] nm e do desvio padrão e concluiu-se que de facto a posição mais favorável é a B, 5° já que os fatores de transmissão são mais próximos de zero na e o desvio padrão foi o mais reduzido que se obteve. Estes resultados estão evidenciados na tabela 5.21.

Tabela 5.21- Valores médios do fator de transmissão e respetivos desvios padrão em cada posição do suporte, no Lambda 950.

Posição	A, 0°	A, 5°	A, 10°	B, 0°	B, 5°	B, 10°
T_a	0,003561	0,003289	0,002674	0,003189	0,002155	0,003143
s %	0,000028	0,000031	0,000064	0,000040	0,000021	0,000054

Escolhe-se portanto a posição B, 5° para efetuar os ensaios com o Lambda 950, quando se utilizam amostras de tamanho diferente do *standard*.

5.3.2. Suporte utilizado com o espectrofotômetro Cary 5E

i. Características do suporte a utilizar

Para o Cary 5E, existe apenas um suporte, que corresponde à figura 5.12:

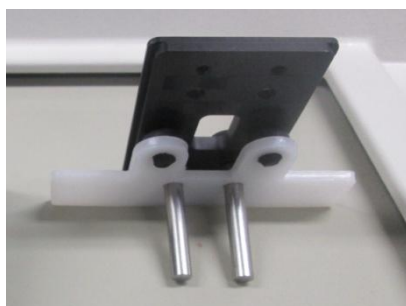


Figura 5.10 - Suporte para amostras de tamanho superior, para o Cary 5E

Na figura 5.13 é possível visualizar o suporte utilizado para amostras de tamanho *standard* ao lado do suporte que irá ser utilizado neste subcapítulo. Ao contrário do que acontece no caso do espectrofotômetro Lambda 950, a montagem da amostra neste suporte é feita antes de se inserir o suporte no compartimento-amostra, como se verifica na figura 5.14.

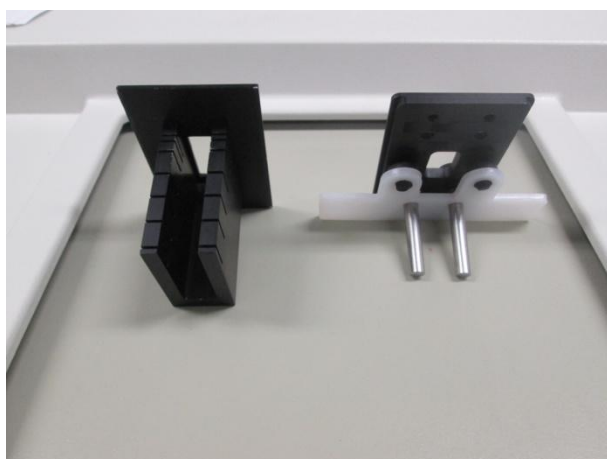


Figura 5.11 - Suporte para amostra de tamanho *standard* (esquerda) e suporte para amostra de tamanho diferente do *standard*

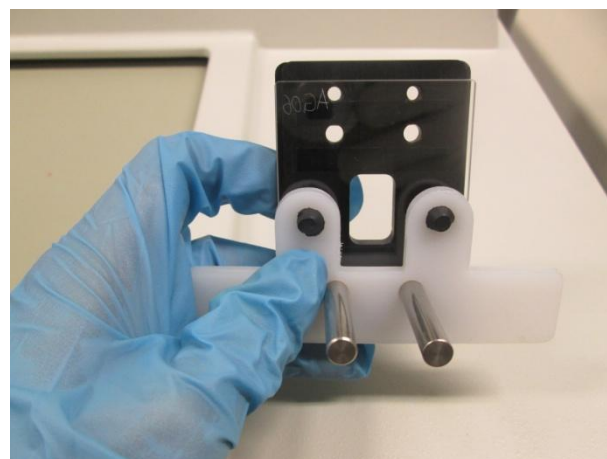


Figura 5.12 - Amostra de tamanho superior ao *standard* e respetivo suporte

ii. Otimização do tamanho do feixe incidente

À semelhança do procedimento na secção 3.5.1., a configuração deste suporte permite variar a posição. Consideram-se 6 posições diferentes, tendo o 0 como referência, que se designarão ‘‘0’’, ‘‘+1’’, ‘‘+2’’, ‘‘+3’’, ‘‘+4’’ e ‘‘+5’’ definidas pela posição do suporte em relação à régua visível nas figuras abaixo. É possível observar o suporte para amostras de tamanho standard na posição ‘‘0’’ de referência na figura 5.14 a), e o suporte para amostras de tamanho superior nas posições ‘‘0’’ e ‘‘+5’’ nas figuras 5.14 b) e 5.14 c) respetivamente.

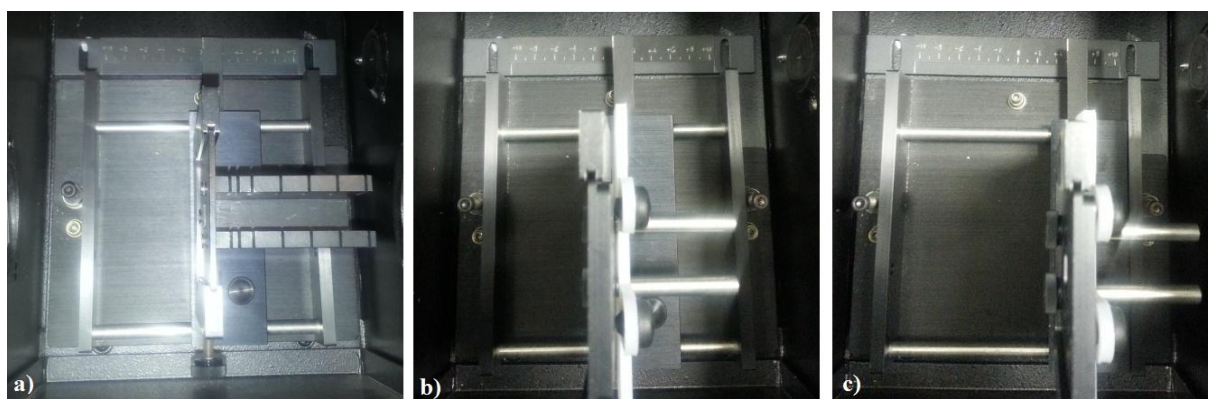


Figura 5.13 – a) Suporte para amostras de tamanho standard na posição ‘‘0’’; b) Suporte para amostras de tamanho superior ao standard na posição ‘‘0’’; c) Suporte para amostras de tamanho superior ao standard na posição ‘‘+5’’.

Testou-se de novo a amostra MEL-G2, medindo os fatores de transmissão nas posições já referidas, utilizando os mesmos parâmetros e efetuando 5 ciclos de medições em cada posição, no intervalo [620; 720] nm, onde o fator de transmissão é constante e igual a zero.

Através do cálculo do valor médio dos fatores de transmissão lidos, e do desvio padrão resultante, pode-se concluir que a posição mais favorável é a ‘‘+5’’. Os fatores de transmissão são mais próximos de zero na posição ‘‘+5’’, assim como o desvio padrão é o mais reduzido que se obtém (decrecendo a cada posição).

Tabela 5.22 – Valores médios do fator de transmissão e respetivos desvios padrão em cada posição do suporte, no Cary 5E.

Posição	0	+1	+2	+3	+4	+5
T_a	0,000483	0,000485	0,000469	0,000435	0,000433	0,000379
s %	0,000200	0,000196	0,000170	0,000166	0,000140	0,000135

5.3.3. Calibração dos espectrofotômetros - obtenção das retas de calibração

Como apresentado no subcapítulo 4.6 e evidenciado no subcapítulo 5.2. o método de calibração do espectrofotômetro consiste em medir os valores de fatores de transmissão de filtros padrão de fator de transmissão com o espectrofotômetro a fim de comparar os valores obtidos com os dos certificados dos filtros padrão [30]. Os parâmetros utilizados no funcionamento dos espectrofotômetros foram os dos ensaios anteriores, i.e. largura espectral da banda de 1 nm, tempo de resposta do detetor de 0,8 s e 5 ciclos de medição.

O registo e o tratamento de dados para qualquer medição foi feito como na secção 5.1.1. Assim, apresentam-se os resultados dos valores obtidos de $T_a(\lambda)$ e respetivos $u(T_a(\lambda))$ para os filtros padrão na tabela 5.12.

Como a amostra não fica tão bem confinada como os filtros de tamanho *standard*, o local da amostra em que se dá a incidência do feixe poderá não ser exatamente no centro do filtro. Serão feitos 5 ciclos de medições, para cada uma das 4 posições diferentes possíveis, rodando o filtro no sentido dos ponteiros do relógio (figura 5.14). Os valores de $T_a(\lambda)$ e $u(T_a)$ para estes filtros-padrão (e para os filtros a certificar) serão depois obtidos sobre uma média de todas as medições.

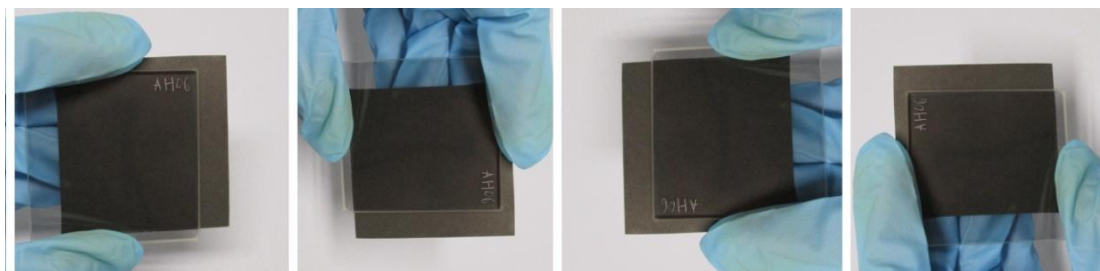


Figura 5.14 - Filtro-padrão AH06, 4 posições diferentes possíveis, tendo como referência a inscrição do nome no próprio filtro

Os valores de T_a dos filtros e $u(T_a)$ destes filtros padrão, calculados a partir dos dados de medição adquiridos, encontram-se em anexo (Anexo B).

Calcula-se os coeficientes que definem as retas de calibração para cada comprimento de onda, através das medições dos fatores dos filtros padrão, por regressão linear, como descrito no procedimento do subcapítulo 4.6. e como feito na secção 5.2.1. e os resultados correspondentes obtidos, encontram-se nas tabelas 5.23 e 5.24.

Tabela 5.23 - T_{cert.} NPL e T dos filtros padrão e coeficientes necessários para a obtenção das retas de calibração, Lambda 950

λ (nm)	400		450		500	
	T _{cert. NPL}	T	T _{cert. NPL}	T	T _{cert. NPL}	T
AG06	92,95	92,3992	93,06	92,5772	93,15	92,7308
AH06	64,75	64,9297	64,71	64,81696	64,49	64,61292
AJ06	34,94	35,1478	33,6	33,78227	32,5	32,69349
AK06	9,83	9,8471	8,98	8,998527	8,46	8,498483
AL06	3,617	3,7089	3,307	3,380996	3,103	3,172751
AM06	1,105	1,1088	1,016	1,019072	0,971	0,975576
	≥ 10	≤ 10	≥ 10	≤ 10	≥ 10	≤ 10
a ₁	0,98704	0,99895	0,98896	0,99971	0,99005	1,00252
a ₀	0,77792	0,04272	0,63993	0,03314	0,59636	0,02706
Correlação	0,99997	0,99994	0,99999	0,99996	0,99999	0,99997
S _{y/x}	0,29530	0,06680	0,22254	0,05272	0,20614	0,04399
λ (nm)	550		600		650	
	T _{cert. NPL}	T	T _{cert. NPL}	T	T _{cert. NPL}	T
AG06	93,22	92,86351	93,28	92,94027	93,29	92,98984
AH06	64,35	64,49573	64,28	64,44827	64,30	64,45537
AJ06	31,84	32,0841	31,43	31,67752	31,05	31,2991
AK06	8,34	8,400274	8,34	8,413409	8,31	8,391853
AL06	2,99	3,063515	2,90	2,963092	2,81	2,871095
AM06	0,956	0,964908	0,943	0,95465	0,934	0,945388
	≥ 10	≤ 10	≥ 10	≤ 10	≥ 10	≤ 10
a ₁	0,99036	1,00504	0,99066	1,00684	0,99132	1,00825
a ₀	0,61997	0,02693	0,61367	0,02261	0,58049	0,01831
Correlação	0,99999	0,99997	0,99999	0,99998	0,99999	0,99999
S _{y/x}	0,17931	0,03988	0,18983	0,03004	0,16293	0,02497
λ (nm)	700					
	T _{cert. NPL}	T				
AG06		93,35	93,00867			
AH06		64,39	64,52062			
AJ06		30,74	30,96324			
AK06		8,28	8,35394			
AL06		2,76	2,809761			
AM06		0,94	0,948455			
		≥ 10	≤ 10			
a ₁			0,99115		1,00738	
a ₀			0,56015		0,01695	
Correlação			0,99999		0,99999	
S _{y/x}			0,17197		0,02103	

Tabela 5.24 - T_{cert.} NPL e T dos filtros padrão e coeficientes necessários para a obtenção das retas de calibração, Cary 5E

λ (nm)	400		450		500	
	T _{cert. NPL}	T	T _{cert. NPL}	T	T _{cert. NPL}	T
AG06	92,95	92,6851	93,06	92,83255	93,15	92,94139
AH06	64,75	65,0027	64,71	64,86012	64,49	64,59517
AJ06	34,94	35,1722	33,6	33,76588	32,5	32,61473
AK06	9,83	9,8185	8,98	8,954235	8,46	8,43324
AL06	3,617	3,7041	3,307	3,367629	3,103	3,150814
AM06	1,105	1,1137	1,016	1,020779	0,971	0,973778
	≥ 10	≤ 10	≥ 10	≤ 10	≥ 10	≤ 10
a ₁	0,99152	0,99511	0,99348	0,99400	0,99477	0,99413
a ₀	0,61792	0,05185	0,44519	0,03983	0,33550	0,03248
Correlação	0,99998	0,99994	0,99999	0,99996	1,00000	0,99997
S _{y/x}	0,22529	0,06677	0,15511	0,05126	0,13138	0,04235
λ (nm)	550		600		650	
	T _{cert. NPL}	T	T _{cert. NPL}	T	T _{cert. NPL}	T
AG06	93,22	93,01796	93,28	93,07842	93,29	93,123
AH06	64,35	64,4004	64,28	64,3183	64,30	64,32527
AJ06	31,84	31,93822	31,43	31,4894	31,05	31,10364
AK06	8,34	8,311404	8,34	8,306349	8,31	8,280261
AL06	2,99	3,032169	2,90	2,92574	2,81	2,832499
AM06	0,956	0,959069	0,943	0,945539	0,934	0,935724
	≥ 10	≤ 10	≥ 10	≤ 10	≥ 10	≤ 10
a ₁	0,99518	0,99389	0,99586	0,99369	0,99652	0,99455
a ₀	0,28653	0,03055	0,22623	0,02482	0,18943	0,02005
Correlação	1,00000	0,99998	1,00000	0,99999	1,00000	0,99999
S _{y/x}	0,09075	0,03780	0,09589	0,02817	0,07302	0,02260
λ (nm)	700					
	T _{cert. NPL}	T				
AG06	93,35	93,16827				
AH06	64,39	64,40553				
AJ06	30,74	30,78333				
AK06	8,28	8,250094				
AL06	2,76	2,773094				
AM06	0,94	0,938786				
	≥ 10	≤ 10				
a ₁	0,99648	0,99471				
a ₀	0,18023	0,01745				
Correlação	1,00000	0,99999				
S _{y/x}	0,07600	0,01815				

5.3.4. Análise e certificação das amostras MEL-B4, MEL-W3 e MEL-Y2

Considera-se a certificação de amostras de tamanho maior que o dos filtro padrão standard e aplicação do modelo de calibração para este tipo de amostras que foi apresentado em 5.3.3. Essas amostras disponíveis no LE são produzidas pela *Hoffman Engineering Corporation*, fabricadas em acrílico e têm dimensões de 2'' x 2'' (50,8 mm x 50,8 mm) e podem ser observadas na figura 5.15 a).

Foram escolhidas as amostras MEL-B4, MEL-W3 e MEL-Y2 em destaque na figura 5.15 b). As medições foram efetuadas também recorrendo a ambos os espectrofotômetros, no intervalo [400; 700] nm.

Os parâmetros de medição foram os mesmos que se utilizaram para a calibração dos espectrofotômetros com os filtros padrão e apresentados na secção 5.3.3.



Figura 5.15 – a) Amostras MEL, *Hoffman Engineering Corporation*; b) Amostras MEL escolhidas para análise, MEL MEL-B4, MEL-Y2 e MEL-W3

As medições, a aquisição e o tratamento de dados são feitos como na secção 5.3.3, para os filtros padrão i.e. considerando a média das medições sobre quatro orientações diferentes da amostra. Os resultados para os fatores de transmissão e incertezas-padrão resultantes, obtidas com ambos os espectrofotômetros, encontram-se nas tabelas 5.25 e 5.26.

Tabela 5.25 - Fatores de transmissão T_a das amostras MEL e respectivas incertezas de medição, obtidos com o Lambda 950

MEL-B4		$u_A(T)$	$u_B(T)$				3. Resultante
λ (nm)	T (%)	S_R	1. Componente devida à incerteza sobre I :	2. Componentes fotométricos:			$u(T)$ (%)
				2.a. Exactidão fotométrica	2.b. Não linearidade	2.c. Luz parasita	
400	0,0022	0,0000	0,0021	0,0080	0,0027	0,0000	0,0087
450	2,1752	0,0000	0,0000	0,0080	0,0226	0,0000	0,0240
500	2,2148	0,0001	0,0022	0,0080	0,0226	0,0000	0,0241
550	0,0076	0,0000	0,0000	0,0080	0,0027	0,0000	0,0084
600	-0,0006	0,0000	0,0000	0,0080	0,0027	0,0000	0,0084
650	-0,0002	0,0000	0,0000	0,0080	0,0027	0,0000	0,0084
700	0,0488	0,0000	0,0029	0,0080	0,0027	0,0000	0,0089

MEL-W3		$u_A(T)$	$u_B(T)$				3. Resultante
λ (nm)	T (%)	S_R	1. Componente devida à incerteza sobre I :	2. Componentes fotométricos:			$u(T)$ (%)
				2.a. Exactidão fotométrica	2.b. Não linearidade	2.c. Luz parasita	
400	79,3343	0,0277	0,0186	0,0126	0,0798	0,0000	0,0874
450	60,4954	0,0124	0,0195	0,0126	0,0798	0,0000	0,0840
500	40,7912	0,0149	0,0195	0,0126	0,0798	0,0000	0,0844
550	60,5136	0,0294	0,0261	0,0126	0,0798	0,0000	0,0898
600	86,9172	0,0300	0,0039	0,0126	0,0798	0,0000	0,0862
650	90,9000	0,0368	0,0004	0,0126	0,0798	0,0000	0,0888
700	91,3330	0,0412	0,0001	0,0126	0,0798	0,0000	0,0906

MEL-Y2		$u_A(T)$	$u_B(T)$				3. Resultante
λ (nm)	T (%)	S_R	1. Componente devida à incerteza sobre I :	2. Componentes fotométricos:			$u(T)$ (%)
				2.a. Exactidão fotométrica	2.b. Não linearidade	2.c. Luz parasita	
400	-0,0003	0,0000	0,0000	0,0080	0,0027	0,0000	0,0084
450	0,0005	0,0000	0,0159	0,0080	0,0027	0,0000	0,0180
500	16,1083	0,0009	0,0523	0,0080	0,0798	0,0000	0,0957
550	69,0549	0,0172	0,0197	0,0126	0,0798	0,0000	0,0849
600	89,0070	0,0002	0,0025	0,0126	0,0798	0,0000	0,0808
650	91,5716	0,0003	0,0002	0,0126	0,0798	0,0000	0,0808
700	91,8121	0,0002	0,0005	0,0126	0,0798	0,0000	0,0808

Tabela 5.26 - Fatores de transmissão T_a das amostras MEL e respectivas incertezas de medição, obtidos com o Cary 5E

MEL-B4		$u_A(T)$	$u_B(T)$				3. Resultante
λ (nm)	T (%)	S_R	1. Componente devida à incerteza sobre I :	2. Componentes fotométricos:			$u(T)$ (%)
				2.a. Exactidão fotométrica	2.b. Não linearidade	2.c. Luz parasita	
400	0,0026	0,0000	0,0026	0,0080	0,0011	0,0000	0,0085
450	2,1400	0,0001	0,0001	0,0080	0,0024	0,0000	0,0083
500	2,2412	0,0000	0,0027	0,0080	0,0024	0,0000	0,0088
550	0,0084	0,0000	0,0000	0,0080	0,0011	0,0000	0,0080
600	-0,0001	0,0000	0,0000	0,0080	0,0011	0,0000	0,0080
650	0,0001	0,0000	0,0001	0,0080	0,0011	0,0000	0,0080
700	0,0490	0,0000	0,0001	0,0080	0,0011	0,0000	0,0080
MEL-W3		$u_A(T)$	$u_B(T)$				3. Resultante
λ (nm)	T (%)	S_R	1. Componente devida à incerteza sobre I :	2. Componentes fotométricos:			$u(T)$ (%)
				2.a. Exactidão fotométrica	2.b. Não linearidade	2.c. Luz parasita	
400	79,2680	0,0076	0,0226	0,0200	0,0133	0,0000	0,0338
450	60,5311	0,0029	0,0238	0,0200	0,0133	0,0000	0,0340
500	40,7807	0,0022	0,0237	0,0200	0,0133	0,0000	0,0338
550	60,4085	0,0054	0,0318	0,0200	0,0133	0,0000	0,0402
600	86,7860	0,0082	0,0048	0,0200	0,0133	0,0000	0,0258
650	90,7629	0,0073	0,0005	0,0200	0,0133	0,0000	0,0251
700	91,1893	0,0102	0,0005	0,0200	0,0133	0,0000	0,0261
MEL-Y2		$u_A(T)$	$u_B(T)$				3. Resultante
λ (nm)	T (%)	S_R	1. Componente devida à incerteza sobre I :	2. Componentes fotométricos:			$u(T)$ (%)
				2.a. Exactidão fotométrica	2.b. Não linearidade	2.c. Luz parasita	
400	0,0000	0,0000	0,0000	0,0080	0,0011	0,0000	0,0080
450	0,0006	0,0000	0,0000	0,0080	0,0011	0,0000	0,0208
500	15,9304	0,0008	0,0000	0,0080	0,0133	0,0000	0,0657
550	68,8390	0,0029	0,0000	0,0200	0,0133	0,0000	0,0341
600	88,7715	0,0037	0,0000	0,0200	0,0133	0,0000	0,0245
650	91,3065	0,0027	0,0000	0,0200	0,0133	0,0000	0,0242
700	91,5665	0,0046	0,0000	0,0200	0,0133	0,0000	0,0244

Aplicaram-se então as retas de calibração obtidas, aos fatores de transmissão obtidos, de forma a corrigi-los, e obter o valor de T_r e da incerteza expandida de medição, que permitiriam calcular os erros normalizados E_n feito tal como no subcapítulo 5.2. Posteriormente, foram calculados os erros normalizados referentes aos resultados experimentais e os resultados de referência. Os resultados de referência vêm em curvas de transmissão, que se encontram em anexo (Anexo E). A partir destas curvas, retiraram-se os valores de fator de transmissão, para os λ em que foram medidos os fatores de transmissão em laboratório. Associou-se-lhes uma incerteza de medição de $\frac{0,25}{\sqrt{12}}$, originando uma

incerteza expandida de aproximadamente 0,1443 (fator de expansão $k=2$). Foi então possível calcular e registar os erros normalizados, que se encontram na tabela 5.27 (assim como os fatores de transmissão corrigidos e incertezas expandidas, obtidos em laboratório).

Tabela 5.27 - Fatores de transmissão T_r das amostras MEL e respetivos erros normalizados

B4	Lambda		Cary		NPL		E _n T _r (%)	
λ (nm)	Tr (%)	incerteza expandida	Tr (%)	incerteza expandida	T _{cert. NPL}	incerteza Hoffman	Lambda 950 / Hoffman	Cary 5E / Hoffman
400	-0,04	0,12	-0,05	0,12	0	0,1443	-0,218	-0,2661
450	2,14	0,08	2,11	0,06	2,25	0,1443	-0,6574	-0,8752
500	2,18	0,07	2,22	0,05	2	0,1443	1,1428	1,4540
550	-0,02	0,07	-0,02	0,07	0	0,1443	-0,1196	-0,1402
600	-0,02	0,05	-0,02	0,05	0	0,1443	-0,1496	-0,1083
650	-0,02	0,05	-0,02	0,05	0	0,1443	-0,1215	-0,1083
700	0,03	0,04	-0,02	0,04	0	0,1443	0,2112	-0,1349
W3	Lambda		Cary		NPL		E _n T _r (%)	
λ (nm)	Tr (%)	incerteza expandida	Tr (%)	incerteza expandida	T _{cert. NPL}	incerteza Hoffman	Lambda 950 / Hoffman	Cary 5E / Hoffman
400	79,59	0,37	79,32	0,26	79	0,1443	0,3944	0,2201
450	60,52	0,25	60,48	0,15	60	0,1443	0,3575	0,3308
500	40,6	0,33	40,66	0,19	40	0,1443	0,4047	0,4520
550	60,48	0,23	60,41	0,11	60	0,1443	0,3261	0,2854
600	87,12	0,31	86,92	0,14	87	0,1443	0,0793	-0,0554
650	91,11	0,31	90,89	0,12	90	0,1443	0,7525	0,6143
700	91,58	0,32	91,33	0,13	90,5	0,1443	0,7326	0,5732
Y2	Lambda		Cary		NPL		E _n T _r (%)	
λ (nm)	Tr (%)	incerteza expandida	Tr (%)	incerteza expandida	T _{cert. NPL}	incerteza Hoffman	Lambda 950 / Hoffman	Cary 5E / Hoffman
400	-0,04	0,12	-0,05	0,12	0	1,4434	-0,0297	-0,0360
450	-0,03	0,1	-0,04	0,10	0	1,4434	-0,0226	-0,0273
500	15,67	0,53	15,68	0,34	15	1,4434	0,4347	0,4566
550	69,1	0,23	68,88	0,10	68	1,4434	0,7534	-0,0798
600	89,23	0,32	88,91	0,15	88	1,4434	0,8296	0,6296
650	91,79	0,3	91,44	0,12	91	1,4434	0,5343	0,3005
700	92,07	0,31	91,71	0,13	90	1,4434	1,3993	1,1796

Para verificar que de facto os resultados obtidos com ambos os espectrofotómetros são compatíveis, também para medição de fatores de transmissão de amostras de tamanho superior ao *standard*, calculou-se os erros normalizados (como na secção 5.1.2.) e os resultados obtidos encontram-se na tabela abaixo 5.28, onde se verifica que apenas 9,5% dos resultados são superiores a 1 (assinalados com sombreado cor de laranja).

Tabela 5.28- Erros normalizados entre resultados obtidos com o Lambda950 e o Cary 5E

λ (nm)	$ E_n $ T _r (%)		
	MEL B4	MEL W3	MEL Y2
400	0,06	0,59	0,07
450	0,27	0,14	0,07
500	0,49	0,15	0,01
550	0,02	0,26	0,85
600	0,05	0,59	0,90
650	0,05	0,66	1,10
700	0,87	0,72	1,08

5.4. Aplicação da Reta de Calibração de Fatores de Transmissão de Padrões de Tamanho *Standard* a Uma Amostra de Tamanho Superior

Neste subcapítulo, pretende-se estudar se uma reta de calibração obtida através de padrões de tamanho *standard*, poderá ser aplicada a fatores de transmissão de amostras de tamanho diferente (superior). A importância deste estudo, prende-se com o facto de que obter a reta de calibração de padrões de tamanho *standard*, é mais prático do que obtê-la com os padrões de confiança de tamanho superior disponíveis no laboratório, por motivos como: maior estabilidade do suporte utilizado com padrões/amostras de tamanho *standard* relativamente ao suporte utilizado com padrões/amostras de tamanho superior (em ambos os espectrofotómetros); manuseamento e limpeza dos padrões mais prática, rápida e eficaz, e consequentemente, mais propicia dado que possibilita a conservação mais prolongada dos padrões; ao contrário do que acontece com os padrões de tamanho superior, em que é necessário fazer as medições para quatro posições diferentes, com os padrões de tamanho *standard*, basta medir os respetivos fatores de transmissão em uma única posição (que é a única possível), tornando o processo bastante mais rápido e eficaz.

Assim, aplicar-se-á a reta de calibração obtida através de padrões de tamanho *standard* a uma amostra de tamanho superior, e aplicar também a reta de calibração obtida através de padrões de tamanho superior. Comparando os erros associados a esses resultados, poderemos concluir quanto à viabilidade do procedimento.

5.4.1. Registo e tratamento de resultados

Os valores medidos de fator de transmissão das amostras de tamanho não *standard* deduzidos das indicações dos espectrofotómetros após utilização do respetivo modelo de calibração. Nesta secção avaliamos a compatibilidade metrológica dos resultados de medição deduzidos dos modelos lineares de calibração para medição de fator de transmissão segundo a configuração tamanho *standard* e tamanho não *standard* do espectrofotómetro, ou seja, avaliamos a compatibilidade metrológica dos resultados de medição de fator de transmissão da amostra de tamanho não *standard* após cada uma das correções.

Como em todos os subcapítulos anteriores, o registo e tratamento de dados foi feito de maneira igual. Obtiveram-se novas retas de calibração com os filtros-padrão de tamanho *standard* (utilizados no estudo realizado e exposto no subcapítulo 5.2.), de forma a calibrar o espectrofotómetro Cary 5E de

novo. Os resultados obtidos no subcapítulo 5.3. (tabela 5.22) foram então corrigidos de acordo com esta nova reta, tal como na secção 5.2.2.

Apresenta-se os resultados obtidos, graficamente, relativamente às amostras MEL B4, MEL W3 e MEL Y2, nas figuras 5.16, 5.17 e 5.18 respetivamente.

Os resultados numéricos estão na tabela 5.29, tal como os resultados que se obteve no subcapítulo anterior, em que se corrigiram os fatores de transmissão das amostras, com as retas de calibração obtidas com padrões de tamanho diferente do *standard*, para que se possa comparar.

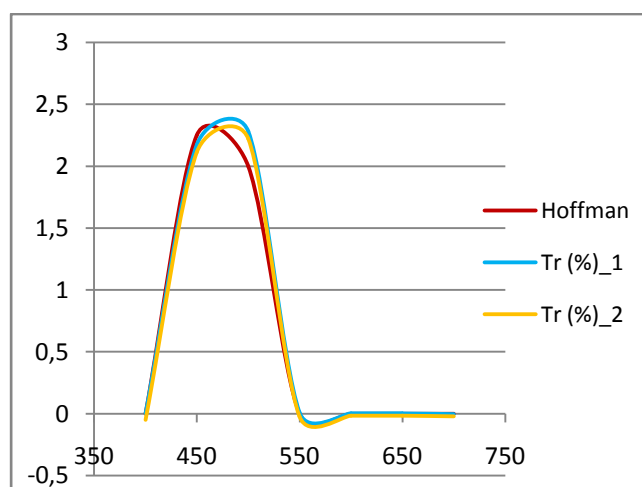


Figura 5.16 - Curva dos fatores de transmissão da amostra MEL-B4, $Tr_1(\lambda)$, $Tr_2(\lambda)$ e $T_{Hoffman}(\lambda)$

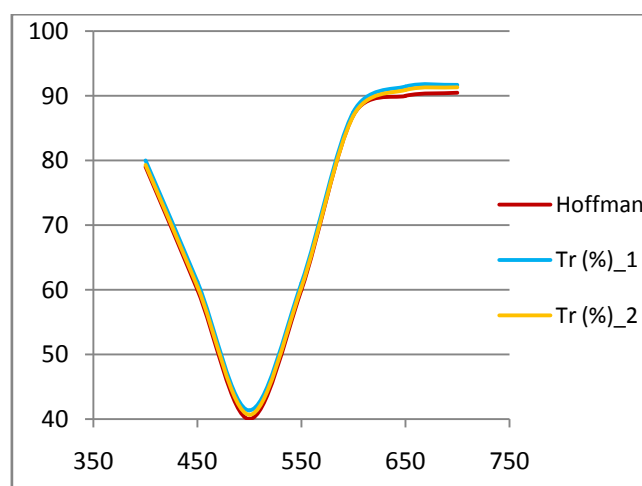


Figura 5.17 - Curva dos fatores de transmissão da amostra MEL-W3, $Tr_1(\lambda)$, $Tr_2(\lambda)$ e $T_{Hoffman}(\lambda)$

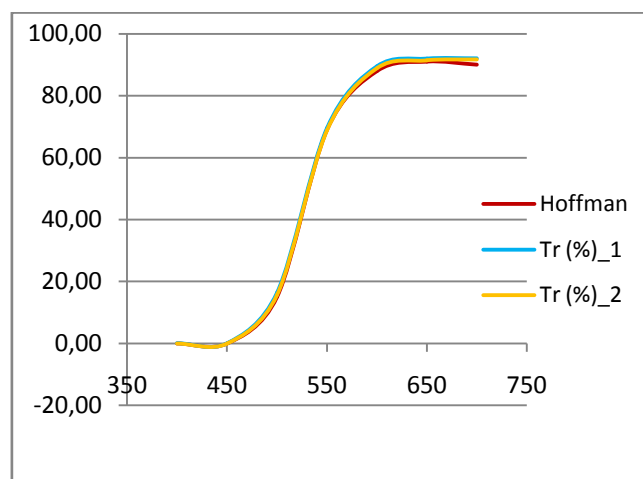


Figura 5.18 - Curva dos fatores de transmissão da amostra MEL-W3, $T_r(\lambda)$, $T_{r2}(\lambda)$ e $T_{Hoffman}(\lambda)$

Tabela 5.29 - Fatores de transmissão T_r das amostras MEL, corrigidos com duas retas de calibração diferentes e respectivos erros normalizados

	Calibração com filtros padrão tamanho <i>standard</i>		Calibração com filtros padrão tamanho superior		<i>Hoffman</i>		$E_n T_r(\%)$	
MEL-B4								
λ (nm)	$T_r(\%)_1$	incerteza expandida	$T_r(\%)_2$	incerteza expandida	$T_{cert. NPL}$	incerteza NPL	$E_n 1$	$E_n 2$
400	0,00	0,02	-0,05	0,12	0,00	0,1443	0,0274	0,2661
450	2,17	0,02	2,11	0,06	2,25	0,1443	0,5236	0,8752
500	2,28	0,02	2,22	0,05	2,00	0,1443	1,9407	1,4540
550	0,01	0,02	-0,02	0,07	0,00	0,1443	0,0683	0,1402
600	0,00	0,02	-0,02	0,05	0,00	0,1443	0,0195	0,1083
650	0,00	0,02	-0,02	0,04	0,00	0,1443	0,0225	0,1349
700	0,00	0,02	-0,02	0,03	0,00	0,1443	0,0213	0,1178
MEL-W3								
λ (nm)	$T_r(\%)_1$	incerteza expandida	T_r (%)_2	incerteza expandida	$T_{cert. NPL}$	incerteza NPL	$E_n 1$	$E_n 2$
400	80,04	0,26	79,32	0,26	79,00	1,4434	0,7064	0,2201
450	61,23	0,25	60,48	0,15	60,00	1,4434	0,8366	0,3308
500	41,34	0,29	40,66	0,19	40,00	1,4434	0,9081	0,4520
550	61,05	0,28	60,41	0,11	60,00	1,4434	0,7128	0,2854
600	87,50	0,50	86,92	0,14	87,00	1,4434	0,3273	0,0554
650	91,45	0,53	90,89	0,12	90,00	1,4434	0,9400	0,6143
700	91,70	0,54	91,33	0,13	90,50	1,4434	0,7776	0,5732
MEL-Y2								
λ (nm)	$T_r(\%)_1$	incerteza expandida	T_r (%)_2	incerteza expandida	$T_{cert. NPL}$	incerteza NPL	$E_n 1$	$E_n 2$
400	0,00	0,02	-0,05	0,12	0,00	1,4434	0,0009	-0,0360
450	0,00	0,04	-0,04	0,10	0,00	1,4434	0,0023	0,0273
500	16,36	0,51	15,68	0,34	15,00	1,4434	0,8908	0,4566
550	69,52	0,32	68,88	0,10	69,00	1,4434	0,3509	0,0798
600	89,49	0,52	88,91	0,15	88,00	1,4434	0,9734	0,6296
650	91,99	0,54	91,44	0,12	91,00	1,4434	0,6435	0,3005
700	92,07	0,54	91,71	0,13	90,00	1,4434	1,3456	1,1796

Os valores de E_n permitem afirmar que os resultados de medição de fator de transmissão nas respectivas regiões espectrais apresentam compatibilidade metrológica, apesar das diferenças das incertezas de medição.

Na medida em que as retas de calibração são mais rapidamente determinadas, o que facilita o estudo da rastreabilidade dos respectivos parâmetros, numa primeira abordagem, podem ser utilizadas para corrigir as indicações dos espectrofotômetros e evidenciar valores certificados.

5.5. Conclusão

Neste capítulo apresentou-se uma estimativa da validação do método utilizado no LE para calibração dos espectrofotômetros e certificação de filtros em fatores de transmissão regular.

Fez-se inicialmente uma comparação entre resultados obtidos com o Lambda 950 e os resultados obtidos com o Cary 5E e concluiu-se quanto à compatibilidade metrológica destes equipamentos de resultados obtidos com amostras de tamanho *standard*.

Através da calibração do Cary 5E, foi possível certificar 3 filtros de tamanho *standard* e comparar os resultados referentes a estes filtros, que tinham sido analisados noutra altura, num trabalho realizado no LE no mesmo âmbito. Evidenciou-se a compatibilidade metrológica entre os resultados obtidos por operadores com um ano de diferença.

Calibraram-se ambos os espectrofotômetros com filtros padrão de tamanho diferente do *standard* e certificaram-se 3 amostras de tamanho superior. Verificou-se a compatibilidade dos resultados laboratoriais com os resultados de referência. Verificou-se ainda a compatibilidade metrológica entre os dois espectrofotômetros também para estes filtros.

Por fim, corrigiram-se os fatores de transmissão lidos para as amostras de tamanho superior, com retas de calibração de filtros-padrão de tamanho *standard*. Verificou-se que os resultados obtidos são muito aproximados dos que se obtiveram anteriormente (ao usar a reta de calibração de filtros padrão de tamanho superior), sendo possível certificar as amostras também desta maneira.

6. Medição de Coeficiente de Absorção de Um Filtro de Opacímetro

Como referido anteriormente, a espectrofotometria, não se confina somente à determinação qualitativa: permite também quantificar amostras em diversos domínios da metrologia já abordados na secção 2.1.1. Nesta secção, e no âmbito da metrologia legal abordada na secção 2.1.2., analisamos um filtro de opacímetro.

6.1. Opacímetros, funcionamento e respetivas especificações técnicas

O opacímetro é um instrumento de medição da opacidade dos fumos de escape emitidos pelos veículos com motor *diesel*.

Existem dois tipos de opacímetros: os de fluxo total e os de fluxo parcial, que se distinguem apenas pelo método de colheita da amostra a analisar. Enquanto que com o opacímetro de fluxo total, todos os gases de escape são recolhidos para posterior análise, com o opacímetro de fluxo parcial, é recolhida apenas uma amostra de parte do gás de escape. Este processo pode ser visualizado nas figuras 6.1 e 6.2.

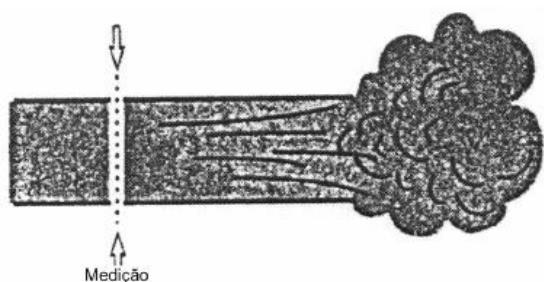


Figura 6.1 - Método de medição de N utilizando um opacímetro de fluxo total

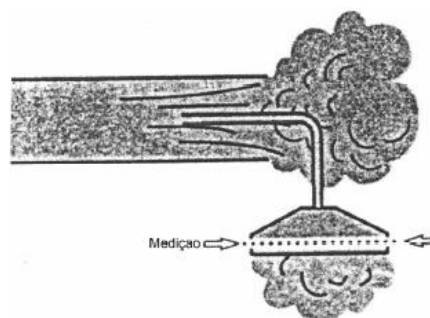


Figura 6.2 - Método de medição de N utilizando um opacímetro de fluxo parcial

O princípio de funcionamento do opacímetro baseia-se na espectrofotometria: uma amostra do gás de escape é atravessada por uma luz cuja variação da intensidade é medida antes e depois de atravessar a amostra. As partículas existentes no gás de escape absorvem ou dispersam a radiação que atravessa de onde observa-se uma variação da intensidade da radiação medida. A opacidade do gás é

definida a partir da variação da intensidade da luz medida entre antes e após atravessar o gás. A grandeza para a medição da opacidade é o coeficiente de absorção de luz, de símbolo k , que é expressa em m^{-1} . Alguns opacímetros utilizam como mensuranda a opacidade, N , com valores a variar entre 0% e 100% [34]. A expressão de N depende do fator de transmissão, como expresso através da relação 6-1.

O anexo I da Portaria nº 1165/2000 de 9 de Dezembro define os requisitos técnicos dos centros de inspeção de automóveis. Assim, o ponto 3.5.9. deste anexo enuncia características técnicas dos opacímetros, como o princípio de funcionamento, a absorção luminosa, o intervalo de medição do coeficiente de absorção luminosa, que é entre 0 m^{-1} e $9,99 \text{ m}^{-1}$, assim como a precisão imposta pela Metrologia Legal. A Portaria 797/97 de 1 de setembro define o regulamento do controlo metrológico dos opacímetros com os valores de erros máximos admissíveis de medição de coeficiente de absorção, no seguimento da Norma internacional ISO 11614.

Com efeito, esta norma internacional define requisitos gerais para os opacímetros e instalação dos mesmos, para medição da opacidade e determinação do coeficiente de luz absorvida por gases de escape de motores de combustão (não necessariamente para veículos de estrada) [35]. A norma ISO 11614 tem as seguintes definições:

- N , opacidade, que é a fração de luz transmitida através do fumo e que não chega ao instrumento de medição. Expressa em %, N é deduzida do fator de transmissão por:

$$N = 100 - T \quad \text{Equação 6-1}$$

- L_A , o comprimento ótico efetivo, isto é, o comprimento do feixe entre o emissor e o recetor que é intercetado pelo fluxo de gases de escape, corrigido de acordo com a não-uniformidade dos gases (devido ao gradiente de densidade ou *fringe effect*);

- k , coeficiente de absorção de luz, definido pela lei de *Beer-Lambert*, a partir do comprimento ótico e do fator de transmissão por:

$$k = -\frac{1}{L_A} \times \ln\left(\frac{T}{100}\right) \quad \text{Equação 6-2}$$

É importante ter em conta a temperatura e pressão que prevalecem na zona de medição quando se pretende obter medições de opacidade fiáveis uma vez que estas condições influenciam o valor do coeficiente de absorção de luz. É importante ainda ter em conta que a comparação de resultados só será possível se a opacidade for indicada para um comprimento ótico efetivo, por exemplo de 430 mm,

que é o valor utilizado neste trabalho, e uma temperatura específica do fumo, por exemplo de 373 K [35].

6.2. Controlo Metrológico dos Opacímetros

O controlo metrológico dos opacímetros, sendo de grande importância como já referido, é efetuado de acordo com o regulamento publicado na Portaria nº 797/97 de 1 de setembro. A prática do controlo metrológico tem em conta os erros máximos admissíveis na aprovação de modelo e na primeira verificação estabelecidos no regulamento e reproduzidos na tabela 6.1. Numa verificação periódica, os erros máximos admissíveis serão uma vez e meia os da primeira verificação [36].

Na tabela 6.1, estão os EMA sobre medição de coeficiente k , de acordo com a Portaria nº 797/97 referida acima.

Tabela 6.1 - Erros Máximos Admissíveis (EMA) de medição de coeficiente de absorção (K) de filtros de opacímetro,

Método de medição	Intervalo de medição	EMA
Dinâmico	[0,5; 1,5]	$\pm 0,3 \text{ m}^{-1}$
	[1,5; 5,0]	$\pm 15 \%$
Estático	[1,5; 5,0]	$\pm 0,15 \text{ m}^{-1}$

6.3. Calibração de Um Filtro de Opacímetro

Devido ao regulamento do controlo metrológico dos opacímetros que impõe erro máximos admissíveis de medição de fator de transmissão aos filtros de opacímetros, convém que esses filtros sejam calibrados para execução das operações de controlo metrológico ao opacímetro. Nesta parte, consideramos a calibração de um filtro tipo utilizado em opacímetro. Como foi apresentado em seção anterior, o objetivo é obter uma estimativa do erro e de incerteza associada de medição de coeficiente de absorção.

6.3.1. Amostra analisada

Trata-se de um filtro-tipo de opacímetro emprestado pelo Laboratório de Metrologia ("LABMETRO Física Tecnológica") do Instituto de Soldadura e Qualidade (ISQ). A amostra tem duas

faces brilhantes e está inserida num suporte escuro de plástico, para facilidade de manuseamento e com uma abertura de diâmetro 215 mm. A figura 6.3 apresenta a amostra.



Figura 6.3 - Filtro de Opacímetro fornecido pelo LabMetro do ISQ

O valor nominal da opacidade é indicado no suporte do filtro e é igual $N = 33,4 \%$, o que prevê um valor de fator de transmissão igual a $T = 100 \% - N = 66,6 \%$.

Devido ao tamanho da amostra, a configuração do espectrofotómetro tem de ser para amostras de tamanhos não padrão.

Os valores de fator de transmissão foram obtidos como apresentado no capítulo 5, em dois dias diferentes, seguindo a mesma sequência de passos: limpeza do filtro de opacímetro fornecido com um jacto de azoto, tempo de resposta do detetor de 0,8s, largura espectral de banda de 1nm, 5 ciclos de leituras e aquisição da linha de base. Valores de fatores de transmissão foram obtidos no intervalo entre 400 nm e 700 nm em cada 50 nm.

As medições foram efetuadas com ambos os espectrofotómetros-padrão do LFR (Cary 5E e Lambda 950), para a posterior validação dos resultados com o Cary 5E.

No espectrofotómetro Cary 5E, utilizando-o com o suporte adequado para as calibrações de fatores de transmissão de amostras de tamanho superior, foi possível colocar o filtro em duas posições, variando segundo o eixo horizontal, como mostrado nas imagens abaixo (figura 6.4).



Figura 6.4 - Montagem do filtro de opacímetro no suporte utilizado para amostras de tamanho superior para o Cary 5E.

Os fatores de transmissão são então medidos, nestas duas posições, em 5 ciclos. Os dados tratados fornecem a média entre os valores de fator de transmissão obtidos em cada uma das posições, para cada comprimento de onda, em cada ciclo, como feito na seção 5.3.1. para amostras de tamanho superior, mas desta vez para apenas duas posições em vez de quatro. Antes de proceder a estes cálculos, verifica-se que os valores obtidos entre as medições obtidas com a posição 1 e as medições obtidas com a posição 2 não são muito díspares.

Analogamente ao Cary 5E, com o espectrofotômetro Lambda 950, após ter encontrado a posição mais estável para a colocação do filtro de opacímetro, fazendo variar também a face direcionada para o feixe incidente (ver figura 6.5), obtém-se os valores dos fatores de transmissão para as duas posições possíveis. Os dados são posteriormente tratados como na seção 5.3.2. e obtém-se a média entre os valores obtidos numa posição e na outra.

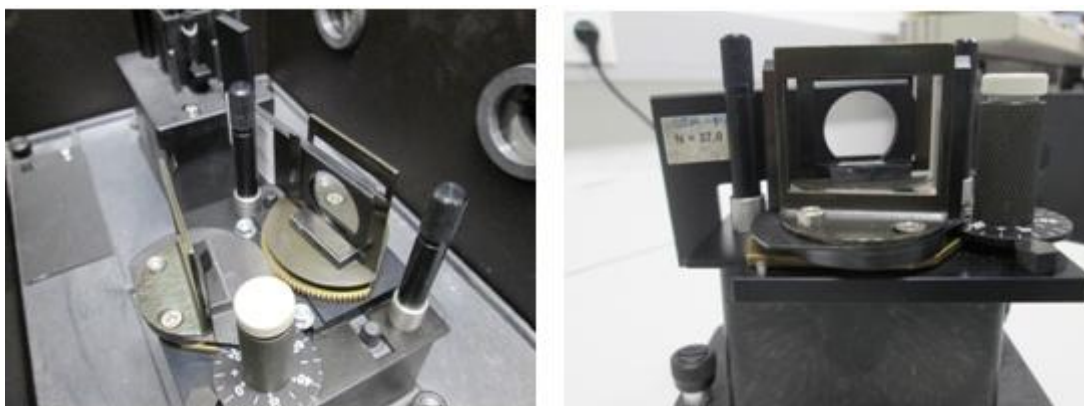


Figura 6.5 - Montagem do filtro de opacímetro no suporte utilizado para amostras de tamanho superior para o Lambda 950

Os valores de incerteza de fator de transmissão são também deduzidos segundo o apresentado nas seções dedicadas a este assunto neste trabalho.

6.3.2. Determinações de coeficientes de absorção

Os fatores de transmissão obtidos, foram corrigidos com as retas de calibração obtidas com filtros padrão de tamanho superior ao *standard*.

O tratamento de resultados, feito como anteriormente, permitiu obter os valores corrigidos do fatores de transmissão do filtro lido por ambos os espectrofotômetros e respectivas incertezas padrão associadas à medição. Através da equação 6-2, utilizando um percurso ótico de 430 mm [36], calcularam-se os coeficientes de absorção luminosa, k .

A partir da medição do fator de transmissão regular, T , a relação (2) permite deduzir o coeficiente de absorção k , e a incerteza correspondente. Esta incerteza será obtida a partir da incerteza associada a $U(T)$, através da lei da propagação de incertezas. Desenvolvendo e adaptando a expressão que define esta lei (equação 3-11), obtém-se [37]:

$$u^2(K) = \left(\frac{\partial k}{\partial T} \right)^2 u^2(T)$$

Esta expressão é obtida com a hipótese que a componente de incerteza devido ao comprimento ótico efetivo é desprezada perante a do fator de transmissão, utilizando a lei de propagação das incertezas. A calibração fotométrica do filtro de opacímetro permite então obter a incerteza associada ao fator de transmissão, $u(T)$. Resolvendo a derivada parcial $\frac{\partial K}{\partial T}$, obtemos então a expressão final de $u(k)$:

$$u(k) = \frac{\partial k}{\partial T} u(T) = \frac{\partial \left(\frac{1}{L_A} \ln \left(\frac{T}{100} \right) \right)}{\partial T} u(T) = \frac{\frac{1}{100}}{L_A \cdot \frac{T}{100}} u(T) = \frac{u(T)}{L_A \cdot T}$$

6.3.3. Resultados obtidos

Tal como nas seções anteriores, dedicadas à certificação de filtros de fatores de transmissão regulares, apresentamos os valores de fator de transmissão regular, T , e a incerteza expandida associada, $U(T)$ assim como do coeficiente de absorção k e da incerteza expandida associada $U(k)$, com o valor de comprimento ótico efetivo de 430 mm (tabelas 6.2 e 6.3).

a) Cary 5E**Tabela 6.2 - Fatores de transmissão obtidos com o Cary 5E, coeficientes de absorção luminosa k , e respectivas incertezas**

λ/nm	$T/\%$	$uT/$	k/m^{-1}	$U(k)/\text{m}^{-1}$
400	67,15	0,10	0,926	0,007
450	67,34	0,07	0,919	0,005
500	67,44	0,06	0,916	0,004
550	67,58	0,05	0,911	0,003
600	67,72	0,05	0,906	0,003
650	67,87	0,04	0,901	0,003
700	68,07	0,04	0,895	0,003

Em comparação com o valor nominal do coeficiente de absorção do filtro em estudo, $k_{\text{nom}} = 0,945 \text{ m}^{-1}$, constatamos que os valores medidos são muito próximos e que, mesmo tendo em conta a incerteza expandida, o erro de medição observado é sempre menor que o erro máximo admissível.

b) Lambda 950**Tabela 6.3 - Fatores de transmissão obtidos com o Lambda 950, coeficientes de absorção luminosa k , e respectivas incertezas**

λ / nm	$T/\%$	$uT / \%$	k/m^{-1}	$U(k)/\text{m}^{-1}$
400	67,18	0,15	0,925	0,010
450	67,36	0,13	0,919	0,009
500	67,43	0,12	0,917	0,008
550	67,54	0,11	0,913	0,008
600	67,68	0,11	0,908	0,008
650	67,82	0,11	0,903	0,007
700	68,02	0,11	0,896	0,008
750	68,22	0,08	0,889	0,005

Em comparação com o valor nominal do coeficiente de absorção do filtro em estudo, $k_{\text{nom}} = 0,945 \text{ m}^{-1}$, constatamos que os valores medidos são muito próximos e que, mesmo tendo em conta a incerteza expandida, o erro de medição observado é sempre menor que o erro máximo admissível. Resta-nos comparar os resultados obtidos com os dois espectrofotómetros. Com efeito, o erro de medição é maior quando a medição é efetuado com o Lambda 950.

Os resultados referentes aos cálculos referidos encontram-se na tabela 6.2 e 6.3. Os resultados da incerteza combinada $u_{\text{comb}}(T_r(\%))$, o erro associado ao fator de transmissão lido, $T_a(\%)$, $e(\lambda)$ e a incerteza associada a esse erro, $U(e(\lambda))$ (através das equações 4-10 e 4-15, respetivamente) encontram-se em anexo (Anexo G)

6.3.4. Compatibilidade metrológica entre os resultados obtidos pelos dois espectrofotómetros

Como nas secções anteriores, podemos confrontar os resultados obtidos pelo espectrofotómetro Cary 5E com os resultados obtidos com o espectrofotómetro padrão Lambda 950, através da estimativa do *score*, que é uma estimativa da compatibilidade metrológica [VIM 2.47] dos respetivos resultados de medição [4][38]:

$$En = \frac{x_{\text{Lambda}} - x_{\text{Cary}}}{\sqrt{U_{\text{comb_exp}}^2 \text{Lambda} + U_{\text{comb_exp}}^2 \text{Cary}}}$$

Esta expressão, foi obtida a partir do erro normalizado, $En = \frac{x_{\text{cert}} - x_{\text{Lab}}}{\sqrt{U_{\text{cert}}^2 + U_{\text{Lab}}^2}}$, e permite-nos resultados de medição de fatores de transmissão com compatibilidade metrológica para este filtro de opacímetro. Na tabela abaixo, podemos então ver os resultados obtidos.

Tabela 6.4 - En, compatibilidade metrológica entre espectrofotómetros

	Cary 5E		Lambda 950		
λ / nm	k / m^{-1}	$U(k) / \text{m}^{-1}$	k / m^{-1}	$U(k) / \text{m}^{-1}$	E_n
400	0,926	0,007	0,925	0,010	-0,005
450	0,919	0,005	0,919	0,009	-0,004
500	0,916	0,004	0,917	0,008	0,003
550	0,911	0,003	0,913	0,008	0,011
600	0,906	0,003	0,908	0,008	0,011
650	0,901	0,003	0,903	0,007	0,017
700	0,895	0,003	0,896	0,008	0,013

Qualquer seja o comprimento de onda, observa-se que o score é menor que 1, pelo que o resultados são compatíveis metrológicamente.

6.4. Conclusão

Analisando os resultados obtidos, pode-se verificar que é possível efetuar a calibração de filtros para opacímetros com ambos os equipamentos disponíveis no LFR, utilizando o método associado [3]

Ao confrontar os resultados obtidos (após a calibração dos espectrofotômetros) por ambos os espectrofotômetros, pode-se concluir que os valores de fator de transmissão reais, para o intervalo [400; 500] nm, apresentam valores de E_n na ordem de 10^{-2} , e para o intervalo [550; 700] nm os valores de E_n sobem um grau de grandeza (para 10^{-1}). Independentemente disso, os resultados obtidos com os dois espectrofotômetros são compatíveis, uma vez que todos os valores de E_n são inferiores a 1. Pode-se portanto concluir que os resultados obtidos no LFR para fatores de transmissão do filtro de opacímetro fornecido, são fiáveis.

7. Conclusões e Propostas para Estudos Futuros

A metrologia é a ciência das medições com um amplo espectro de abrangência e relevância em inúmeras atividades e áreas das ciências e tecnologia.

A presente dissertação foi desenvolvida no âmbito de um estágio curricular realizado no DMET do IPQ.

Foram efetuadas ao longo deste trabalho, calibrações e medições de espectrofotometria de fatores de transmissão regular de amostras sólidas de tamanhos diferentes, recorrendo aos espectrofotómetros existentes no LE do DMET.

Foram determinadas as incertezas de medição, segundo os guias internacionais de estimativa de incerteza, baseados num modelo de medição, que considera componentes de incerteza de tipo estatístico (tipo A) e de tipo não estatístico (tipo B) e permite obter, apoiada também por normas internacionalmente reconhecidas do domínio da espectrofotometria e publicações científicas, a expressão da incerteza-padrão analítica resultante, em função das grandezas de entrada.

Foram deduzidas as retas de calibração do certificado de calibração dos espectrofotómetro em fatores de transmissão regular de forma a corrigir as leituras obtidas quer para amostras de tamanho *standard*, quer para amostras de tamanho diferente do *standard*.

Foram certificadas algumas amostras de tamanho diferente do *standard*. Foram comparados os resultados obtidos na correção segundo uma reta de calibração de tamanho *standard* com os resultados de correção segundo uma reta de calibração de tamanho superior. Concluiu-se que apesar de a incerteza de medição não variar muito, os resultados utilizando a reta de calibração de tamanho *standard* são melhores, uma vez que a maioria dos erros relativos e normalizados são de valor inferior neste caso. Algumas discrepâncias podem dever-se a diversos fatores, como as condições ambientais, a deterioração dos filtros padrão ou, por exemplo, algum componente do espectrofotómetro Cary 5E a precisar de manutenção/substituição.

Foi analisado ainda no decorrer deste estágio um filtro de opacímetro. Através desta análise, observou-se que os valores da incerteza associados ao coeficiente de absorção luminosa $U(k)$ são muito inferiores aos valores do EMA que constam do controlo metrológico português que está em conformidade a norma ISO 11614. Sendo assim, é possível efetuar a calibração de filtros de opacímetros com os equipamentos disponíveis e o método associado do LFR.

Foi possível acompanhar as atividades de manutenção dos espectrofotómetros Lambda 950 da Perkin Elmer e Cary 5E da Varian, que foram realizadas por técnicos de manutenção das respetivas empresas, durante a deslocação ao IPQ. Em ambos os espectrofotómetros foram substituídas as lâmpadas de deutério e foram realizados os testes de desempenho, recorrendo aos programas

associados a cada um dos espectrofotômetros, UV *WinLab* e *Validate*. Foram discutidas algumas propostas de melhoria com os técnicos de manutenção, que visavam a otimização de resultados, com base em testes recentes efetuados pela própria *Perkin Elmer*.

Concluiu-se o quão importante é este tipo de manutenção: pequenos detalhes, por exemplo, um desalinhamento dos espelhos, poderão gerar imprecisões significativas nas medições, ruído e imprecisão e reprodutibilidade nos comprimentos de onda, assim como a reprodutibilidade de resultados. O facto de estas atividades de manutenção não serem feitas regularmente, pode fazer com que se tornem demasiado morosas quando ocorrem, o que pode gerar também inconvenientes, do ponto de vista da disponibilidade dos equipamentos.

Quanto a trabalhos futuros, seria pertinente efetuar a calibração do espectrofotómetro Lambda 950 para medição de fatores de transmissão de amostras de tamanho *standard*. E proceder à comparação dos resultados com os resultados obtidos com o Cary 5E. Também futuramente poderão ser estudadas outras configurações de medição dos fatores de transmissão e de reflexão.

Poderá ser interessante efetuar ensaios que permitirão de forma mais exata tirar as ilações da necessidade de manutenção regular de espectrofotómetros de alta qualidade por técnicos especializados.

Está a ser redigido um artigo para uma revista científica de especialidade.

Referências Bibliográficas

- [1] “IPQ-DMET-LFR,” *IPQ*. [Online]. Available: http://www1.ipq.pt/pt/metrologia/sfotometriaradiometria/sradiometria/Pages/LFR_Radio m.aspx. [Acedido: 28-Jan-2015].
- [2] J. P. Paulino Violante, “Calibração de factor de transmissão e reflexão por espectrofotómetros,” Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa, 2011.
- [3] O. Pellegrino and L. Eusébio, “Calibrações em espectrofotometria no IPQ,” Departamento de Metrologia, Instituto Português da Qualidade, 2007.
- [4] A. L. Laúndos, “Certificação de filtros em fatores de transmissão e de cerâmicas em fatores de reflexão, em colorimetria,” Instituto Superior de Engenharia do Porto, 2014.
- [5] “Metrologia,” *Wikipédia, a enciclopédia livre*. [Acedido 03-Feb-2015].
- [6] Instituto Português da Qualidade, *Metrologia - em síntese*. Caparica, Portugal: IPQ, 2001.
- [7] A. Almeida, “Importância da Metrologia Legal na Sociedade,” DMET - IPQ, Dezembro-2011.
- [8] C. Sousa, “Cadernos Técnicos Carlos Sousa.” CATIM, 2008.
- [9] IPQ, “Relatório Anual de Atividades 2013.”
- [10] “SPQ.” [Online]. Available: <http://www1.ipq.pt/PT/SPQ/Pages/SPQ.aspx>. [Acedido: 04- Fev -2015].
- [11] “IPQ.” [Online]. Available: <http://www1.ipq.pt/PT/IPQ/Pages/IPQ.aspx>. [Acedido: 28-Jan-2015].
- [12] “IPQ-DMET-LFR.” [Online]. Available: http://www1.ipq.pt/pt/metrologia/sfotometriaradiometria/sradiometria/Pages/LFR_Radio m.aspx. [Acedido: 13- Fev -2015].
- [13] *Vocabulário Internacional de Metrologia VIM 2012*, 1^a ed. Luso-Brasileira
- [14] *JCGM 100, Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement*, 1^a ed. 2008.
- [15] *JCGM 104, Evaluation of measurement data - An introduction to the “Guide to the expression of uncertainty in measurement” and related documents*, 1^a ed. 2009.
- [16] *Guia para a Expressão de Incerteza de Medição nos Laboratórios de Medição - GUM*, 2^a ed. Caparica, Portugal, 2005.
- [17] *JCGM 100, Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement*, 1.^a Ed. 2008.
- [18] *Guia para a Expressão da Incerteza de Medição nos Laboratórios de Calibração - GUM*, 2.^a Ed. Caparica, 2005.
- [19] “UV-Vis/NIR Spectrophotometer Basic Course ‘1.What can an UV-Vis Spectrophotometer Do?’ :Hitachi High-Technologies Corporation.” [Online]. Available: http://www.hitachi-hitec.com/global/science/uv_vis/uv_basic_1.html. [Acedido: 21-Mar-2015].
- [20] “ASTM E179 - 12 Standard Guide for Selection of Geometric Conditions for Measurement of Reflection and Transmission Properties of Materials.” [Online]. Available: <http://www.astm.org/Standards/E179.htm>. [Accessed: 18- Fev -2015].
- [21] “Espectro eletromagnético – Wikipédia, a enciclopédia livre.” [Online]. Available: http://pt.wikipedia.org/wiki/Espectro_eletromagn%C3%A9tico. [Acedido: 23-Feb-2015].
- [22] “Ondas Eletromagéticas.” [Online]. Available: <http://pylgeb.qsl.br/ARadio/PGRadio-Ondas/PGRadio-Ondas-Faixas/PGRadio-Ondas-Faixas.htm>. [Acedido: 22- Fev -2015].

- [23] “Espectro eletromagnético. Os vários tipos de radiação eletromagnética.” [Online]. Available: http://www.explicatorium.com/CFQ8/Luz_espectro_eletromagnetico.php. [Acedido: 23- Fev -2015].
- [24] “Cor e Coloração < Ciência e Tecnologia da Borracha.” [Online]. Available: http://ctborracha.com/?page_id=1646. [Acedido: 05-Mar-2015].
- [25] “Colorimetria – Wikipédia, a enciclopédia livre.” [Online]. Available: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Colorimetria>. [Acedido: 22- Fev -2015].
- [26] “Velocidade de propagação da luz. Materiais transparentes, translúcidos e opacos.” [Online]. Available: http://www.explicatorium.com/CFQ8/Luz_Como_se_propaga_a_luz.php. [Acedido: 23-Feb-2015].
- [27] “Lei de Beer-Lambert – Wikipédia, a enciclopédia livre.” [Online]. Available: http://pt.wikipedia.org/wiki/Lei_de_Beer-Lambert. [Acedido: 06-Mar-2015].
- [28] L. Eusébio, “Procedimento Técnico de Calibração de Filtros com Espectrofotómetro Padrão,” Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 2007.
- [29] “Lei de Beer.” [Online]. Available: <http://plato.if.usp.br/1-2004/fap0181d/Lei%20de%20Beer.htm>. [Acedido: 06-Mar-2015].
- [30] IPQ, “Procedimento Técnico 6014007508-01.” Outubro-2008.
- [31] Coordenação Geral de Acreditação, *DOQ-CGCRE-008 - ORIENTAÇÃO SOBRE VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS*, Julho 2011. .
- [32] “NPL, Certification of Calibration - Nine Neutral-Density Glass Filters.” 24 Fevereiro-2009.
- [33] “NPL, Six Neutral Density Metal On Silica Filters, AG06, AH06, AJ06, AK06, AL06 and AM06.” Fevereiro - Maio-2006.
- [34] CEPRA – Desenvolvimento Curricular, “Análise de gases de escape e opacidade.” Lisboa, Fevereiro de-2000.
- [35] “ISO/IEC: 11614.” [Online]. Available: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:11614:ed-1:v1:en>. [Acedido: 28-Jan-2015].
- [36] “Diário da República - Portaria 797/97, de 1 de Setembro.” [Online]. Available: <http://dre.tretas.org/dre/85693/>. [Acedido: 29-Jan-2015].
- [37] *Evaluation of Measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement*, 1^a edição. JCGM, 2008.
- [38] “Online Browsing Platform (OBP).” [Online]. Available: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso-iec:17043:ed-1:v1:en>. [Acedido: 07-Fev-2015].

ANEXOS

Anexo A - $T_0(\lambda)$, $T_{100}(\lambda)$, $T_a^*(\lambda)$, desvios-padrão e $u(T_a)$ dos filtros F4, F3, F2, JJ93, JL93 e JM93 - Lambda 950

1º dia de medições

Tabela 0.1 - Fatores de transmissão $T_0(\lambda)$, $T_{100}(\lambda)$ e respectivos desvios padrão, início do ensaio

0 % T																
λ (nm)	$T_{0,1}(\lambda)$	$T_{0,2}(\lambda)$	$T_{0,3}(\lambda)$	$T_{0,4}(\lambda)$	$T_{0,5}(\lambda)$	$T_{0,1}(\lambda)$	s1 / %	$T_{0,1}(\lambda)$	$T_{0,2}(\lambda)$	$T_{0,3}(\lambda)$	$T_{0,4}(\lambda)$	$T_{0,5}(\lambda)$	$T_{0,2}(\lambda)$	s2 / %	$T_0(\lambda)$	sm / %
400	-0,0032	-0,0036	-0,0036	-0,0036	-0,0032	-0,0034	0,0000	-0,0036	-0,0042	-0,0035	-0,0046	-0,0033	-0,0038	0,0000	-0,0036	0,0000
440	-0,0039	-0,0031	-0,0038	-0,0034	-0,0035	-0,0035	0,0000	-0,0037	-0,0034	-0,0033	-0,0035	-0,0036	-0,0035	0,0000	-0,0035	0,0000
450	-0,0030	-0,0036	-0,0034	-0,0032	-0,0033	-0,0033	0,0000	-0,0040	-0,0034	-0,0043	-0,0033	-0,0046	-0,0039	0,0000	-0,0036	0,0000
465	-0,0038	-0,0038	-0,0040	-0,0038	-0,0031	-0,0037	0,0000	-0,0037	-0,0035	-0,0039	-0,0043	-0,0039	-0,0039	0,0000	-0,0038	0,0000
500	-0,0032	-0,0033	-0,0030	-0,0031	-0,0033	-0,0032	0,0000	-0,0030	-0,0039	-0,0038	-0,0031	-0,0039	-0,0035	0,0000	-0,0034	0,0000
546	-0,0031	-0,0039	-0,0033	-0,0032	-0,0034	-0,0034	0,0000	-0,0038	-0,0035	-0,0037	-0,0034	-0,0038	-0,0036	0,0000	-0,0035	0,0000
550	-0,0024	-0,0035	-0,0032	-0,0033	-0,0039	-0,0033	0,0000	-0,0038	-0,0032	-0,0034	-0,0043	-0,0042	-0,0038	0,0000	-0,0035	0,0000
590	-0,0040	-0,0032	-0,0033	-0,0035	-0,0036	-0,0035	0,0000	-0,0037	-0,0038	-0,0038	-0,0040	-0,0038	-0,0038	0,0000	-0,0037	0,0000
600	-0,0040	-0,0038	-0,0035	-0,0040	-0,0039	-0,0038	0,0000	-0,0038	-0,0042	-0,0040	-0,0039	-0,0036	-0,0039	0,0000	-0,0039	0,0000
635	-0,0038	-0,0036	-0,0033	-0,0032	-0,0042	-0,0036	0,0000	-0,0041	-0,0036	-0,0032	-0,0039	-0,0039	-0,0037	0,0000	-0,0037	0,0000
650	-0,0028	-0,0029	-0,0036	-0,0037	-0,0038	-0,0034	0,0000	-0,0038	-0,0034	-0,0037	-0,0031	-0,0041	-0,0036	0,0000	-0,0035	0,0000
100% T																
λ (nm)	$T_{100,1}(\lambda)$	$T_{100,2}(\lambda)$	$T_{100,3}(\lambda)$	$T_{100,4}(\lambda)$	$T_{100,5}(\lambda)$	$T_{100}(\lambda)$	s1 / %	$T_{100,1}(\lambda)$	$T_{100,2}(\lambda)$	$T_{100,3}(\lambda)$	$T_{100,4}(\lambda)$	$T_{100,5}(\lambda)$	$T_{100,2}(\lambda)$	s2 / %	$T_{100}(\lambda)$	sm / %
400	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	0,00	99,99	100,00	99,99	99,97	99,99	99,99	0,00	99,99	0,00
440	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	0,00	99,97	99,97	99,98	99,98	99,97	99,98	0,00	99,98	0,00
450	99,99	99,99	99,98	99,99	99,99	99,99	0,00	99,97	99,97	99,97	99,98	99,97	99,97	0,00	99,98	0,00
465	99,98	99,98	99,98	99,99	99,98	99,98	0,00	99,96	99,96	99,96	99,96	99,96	99,96	0,00	99,97	0,00
500	99,98	99,97	99,98	99,98	99,98	99,98	0,00	99,97	99,97	99,96	99,96	99,97	99,97	0,00	99,97	0,00
546	99,98	99,98	99,98	99,97	99,97	99,97	0,00	99,96	99,96	99,96	99,96	99,97	99,96	0,00	99,97	0,00
550	99,99	99,98	99,98	99,98	99,97	99,98	0,00	99,97	99,97	99,97	99,96	99,98	99,97	0,00	99,97	0,00
590	99,98	99,98	99,97	99,97	99,97	99,97	0,00	99,96	99,96	99,96	99,96	99,96	99,96	0,00	99,97	0,00
600	99,98	99,98	99,98	99,97	99,98	99,98	0,00	99,97	99,98	99,96	99,96	99,97	99,96	0,00	99,97	0,00
635	99,97	99,98	99,97	99,97	99,96	99,97	0,00	99,95	99,95	99,95	99,95	99,96	99,95	0,00	99,96	0,00
650	100,37	100,37	100,37	100,36	100,35	100,37	0,00	100,33	100,34	100,34	100,35	100,35	100,34	0,00	100,35	0,00

Tabela 0.2 - Fatores de transmissão de F4 e F3 e respectivos desvios padrão

Amostra	F4							F3						
λ (nm)	$T_{a,1}^*(\lambda)$	$T_{a,2}^*(\lambda)$	$T_{a,3}^*(\lambda)$	$T_{a,4}^*(\lambda)$	$T_{a,5}^*(\lambda)$	$T_a(\lambda)$	s1 / %	$T_{a,1}^*(\lambda)$	$T_{a,2}^*(\lambda)$	$T_{a,3}^*(\lambda)$	$T_{a,4}^*(\lambda)$	$T_{a,5}^*(\lambda)$	$T_a(\lambda)$	s1 / %
400	8,8451	8,8462	8,8454	8,8434	8,8448	8,8450	0,0000	30,3860	30,3853	30,3870	30,3854	30,3911	30,3870	0,0000
440	10,1541	10,1576	10,1559	10,1553	10,1536	10,1553	0,0000	31,2602	31,2579	31,2614	31,2603	31,2642	31,2608	0,0000
450	10,9464	10,9498	10,9463	10,9460	10,9479	10,9473	0,0000	32,6953	32,6963	32,7029	32,6937	32,6996	32,6976	0,0001
465	11,9449	11,9450	11,9477	11,9444	11,9447	11,9453	0,0000	34,3790	34,3858	34,3822	34,3759	34,3810	34,3808	0,0001
500	10,8397	10,8410	10,8411	10,8403	10,8392	10,8403	0,0000	32,0305	32,0318	32,0306	32,0285	32,0312	32,0305	0,0000
546	11,3582	11,3585	11,3599	11,3582	11,3584	11,3586	0,0000	32,8830	32,8802	32,8766	32,8840	32,8841	32,8816	0,0000
550	11,3694	11,3720	11,3699	11,3695	11,3711	11,3704	0,0000	32,8762	32,8733	32,8760	32,8779	32,8802	32,8767	0,0000
590	10,4229	10,4241	10,4242	10,4229	10,4252	10,4239	0,0000	30,1949	30,1928	30,1942	30,1940	30,1952	30,1942	0,0000
600	10,5787	10,5804	10,5793	10,5779	10,5811	10,5795	0,0000	30,2291	30,2304	30,2316	30,2304	30,2301	30,2303	0,0000
635	11,5589	11,5599	11,5592	11,5601	11,5599	11,5596	0,0000	31,1102	31,1106	31,1110	31,1109	31,1141	31,1114	0,0000
650	11,8323	11,8338	11,8342	11,8330	11,8352	11,8337	0,0000	31,0729	31,0756	31,0751	31,0777	31,0776	31,0758	0,0000

Tabela 0.3 - Fatores de transmissão lidos de F2 e respectivos desvios padrão

F2							
λ (nm)	$T_{a,1}^*(\lambda)$	$T_{a,2}^*(\lambda)$	$T_{a,3}^*(\lambda)$	$T_{a,4}^*(\lambda)$	$T_{a,5}^*(\lambda)$	$T_a(\lambda)$	s1 / %
400	54,0264	54,0280	54,0310	54,0194	54,0262	54,0262	0,0001
440	53,2048	53,2113	53,2130	53,2050	53,2074	53,2083	0,0001
450	54,8163	54,8177	54,8118	54,8128	54,8194	54,8156	0,0000
465	56,8545	56,8513	56,8554	56,8591	56,8567	56,8554	0,0000
500	55,5771	55,5774	55,5812	55,5827	55,5825	55,5802	0,0000
546	56,5357	56,5325	56,5350	56,5370	56,5377	56,5356	0,0000
550	56,5423	56,5496	56,5456	56,5396	56,5411	56,5436	0,0001
590	54,4373	54,4413	54,4422	54,4426	54,4449	54,4417	0,0000
600	54,3658	54,3614	54,3659	54,3587	54,3631	54,3630	0,0000
635	54,4152	54,4175	54,4145	54,4196	54,4290	54,4192	0,0001
650	54,1028	54,1101	54,1067	54,1068	54,1096	54,1072	0,0000

Tabela 0.4 - Fatores de transmissão $T_0(\lambda)$, $T_{100}(\lambda)$ lidos e respectivos desvios padrão, meio do ensaio

0 % T																
λ (nm)	$T_{0,1}(\lambda)$	$T_{0,2}(\lambda)$	$T_{0,3}(\lambda)$	$T_{0,4}(\lambda)$	$T_{0,5}(\lambda)$	$T_{0,1}(\lambda)$	s1 / %	$T_{0,1}(\lambda)$	$T_{0,2}(\lambda)$	$T_{0,3}(\lambda)$	$T_{0,4}(\lambda)$	$T_{0,5}(\lambda)$	$T_{0,2}(\lambda)$	s2 / %	$T_0(\lambda)$	sm / %
400	-0,0032	-0,0036	-0,0036	-0,0036	-0,0032	-0,0034	0,0000	-0,0038	-0,0035	-0,0032	-0,0034	-0,0033	-0,0034	0,0000	-0,0034	0,0000
440	-0,0039	-0,0031	-0,0038	-0,0034	-0,0035	-0,0035	0,0000	-0,0036	-0,0040	-0,0036	-0,0035	-0,0024	-0,0034	0,0000	-0,0035	0,0000
450	-0,0030	-0,0036	-0,0034	-0,0032	-0,0033	-0,0033	0,0000	-0,0033	-0,0036	-0,0026	-0,0041	-0,0038	-0,0035	0,0000	-0,0034	0,0000
465	-0,0038	-0,0038	-0,0040	-0,0038	-0,0031	-0,0037	0,0000	-0,0030	-0,0036	-0,0043	-0,0034	-0,0032	-0,0035	0,0000	-0,0036	0,0000
500	-0,0032	-0,0033	-0,0030	-0,0031	-0,0033	-0,0032	0,0000	-0,0033	-0,0037	-0,0037	-0,0038	-0,0044	-0,0038	0,0000	-0,0035	0,0000
546	-0,0031	-0,0039	-0,0033	-0,0032	-0,0034	-0,0034	0,0000	-0,0040	-0,0035	-0,0037	-0,0039	-0,0046	-0,0039	0,0000	-0,0037	0,0000
550	-0,0024	-0,0035	-0,0032	-0,0033	-0,0039	-0,0033	0,0000	-0,0037	-0,0034	-0,0036	-0,0044	-0,0042	-0,0039	0,0000	-0,0036	0,0000
590	-0,0040	-0,0032	-0,0033	-0,0035	-0,0036	-0,0035	0,0000	-0,0034	-0,0039	-0,0036	-0,0036	-0,0037	-0,0036	0,0000	-0,0036	0,0000
600	-0,0040	-0,0038	-0,0035	-0,0040	-0,0039	-0,0038	0,0000	-0,0038	-0,0035	-0,0040	-0,0035	-0,0042	-0,0038	0,0000	-0,0038	0,0000
635	-0,0038	-0,0036	-0,0033	-0,0032	-0,0042	-0,0036	0,0000	-0,0032	-0,0042	-0,0041	-0,0042	-0,0049	-0,0041	0,0000	-0,0039	0,0000
650	-0,0028	-0,0029	-0,0036	-0,0037	-0,0038	-0,0034	0,0000	-0,0040	-0,0055	-0,0045	-0,0049	-0,0050	-0,0048	0,0000	-0,0041	0,0000
100% T																
λ (nm)	$T_{100,1}(\lambda)$	$T_{100,2}(\lambda)$	$T_{100,3}(\lambda)$	$T_{100,4}(\lambda)$	$T_{100,5}(\lambda)$	$T_{100}(\lambda)$	s1 / %	$T_{100,1}(\lambda)$	$T_{100,2}(\lambda)$	$T_{100,3}(\lambda)$	$T_{100,4}(\lambda)$	$T_{100,5}(\lambda)$	$T_{100,2}(\lambda)$	s2 / %	$T_{100}(\lambda)$	sm / %
400	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	0,00	99,99	99,99	100,00	100,00	100,00	100,00	0,00	100,00	0,00
440	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	0,00	99,98	99,99	99,99	99,98	99,99	99,98	0,00	99,99	0,00
450	99,99	99,99	99,98	99,99	99,99	99,99	0,00	99,97	99,99	99,98	99,98	99,99	99,98	0,00	99,99	0,00
465	99,98	99,98	99,98	99,99	99,98	99,98	0,00	99,97	99,97	99,96	99,97	99,97	99,97	0,00	99,98	0,00
500	99,98	99,97	99,98	99,98	99,98	99,98	0,00	99,98	99,99	99,99	99,97	99,98	99,98	0,00	99,98	0,00
546	99,98	99,98	99,98	99,97	99,97	99,97	0,00	99,97	99,97	99,98	99,98	99,97	99,97	0,00	99,97	0,00
550	99,99	99,98	99,98	99,98	99,97	99,98	0,00	99,98	99,98	99,98	99,98	99,98	99,98	0,00	99,98	0,00
590	99,98	99,98	99,97	99,97	99,97	99,97	0,00	99,97	99,98	99,98	99,98	99,98	99,98	0,00	99,97	0,00
600	99,98	99,98	99,98	99,97	99,98	99,98	0,00	99,97	99,97	99,99	99,99	99,98	99,98	0,00	99,98	0,00
635	99,97	99,98	99,97	99,97	99,96	99,97	0,00	99,97	99,97	99,97	99,98	99,98	99,97	0,00	99,97	0,00
650	100,37	100,37	100,37	100,36	100,35	100,37	0,00	100,36	100,36	100,37	100,37	100,37	100,37	0,00	100,37	0,00

Tabela 0.5 - Fatores de transmissão lidos de JJ93 e JL93 e respectivos desvios padrão

Amostra	JJ93							JL93						
λ (nm)	$T_{a,1}^*(\lambda)$	$T_{a,2}^*(\lambda)$	$T_{a,3}^*(\lambda)$	$T_{a,4}^*(\lambda)$	$T_{a,5}^*(\lambda)$	$T_a^*(\lambda)$	s1 / %	$T_{a,1}^*(\lambda)$	$T_{a,2}^*(\lambda)$	$T_{a,3}^*(\lambda)$	$T_{a,4}^*(\lambda)$	$T_{a,5}^*(\lambda)$	$T_a^*(\lambda)$	s1 / %
400	68,9727	68,9708	68,9720	68,9839	68,9676	68,9734	0,0002	27,8787	27,8726	27,8770	27,8784	27,8686	27,8751	0,0001
440	68,8193	68,8159	68,8102	68,8216	68,8146	68,8163	0,0001	29,6777	29,6782	29,6813	29,6791	29,6757	29,6784	0,0000
450	69,9211	69,9240	69,9169	69,9268	69,9280	69,9234	0,0001	30,8174	30,8192	30,8237	30,8165	30,8199	30,8193	0,0000
465	71,3038	71,3038	71,3078	71,3170	71,3034	71,3072	0,0001	32,1432	32,1386	32,1444	32,1435	32,1445	32,1428	0,0000
500	70,4676	70,4783	70,4713	70,4752	70,4729	70,4731	0,0001	30,3588	30,3594	30,3629	30,3622	30,3624	30,3611	0,0000
546	70,9497	70,9582	70,9548	70,9476	70,9593	70,9539	0,0001	30,9135	30,9147	30,9166	30,9173	30,9152	30,9155	0,0000
550	70,9438	70,9558	70,9534	70,9555	70,9512	70,9519	0,0001	30,9216	30,9238	30,9241	30,9193	30,9233	30,9224	0,0000
590	69,6025	69,6066	69,6057	69,6055	69,6146	69,6070	0,0001	29,4379	29,4397	29,4396	29,4400	29,4409	29,4396	0,0000
600	69,5362	69,5434	69,5418	69,5425	69,5472	69,5422	0,0001	29,6406	29,6455	29,6486	29,6432	29,6457	29,6447	0,0000
635	69,5633	69,5748	69,5775	69,5733	69,5697	69,5717	0,0001	30,9940	30,9913	30,9950	30,9975	30,9942	30,9944	0,0000
650	69,5289	69,5332	69,5379	69,5415	69,5405	69,5364	0,0001	31,4097	31,4099	31,4167	31,4129	31,4133	31,4125	0,0000

Tabela 0.6 - Tabela 0.V - Fatores de transmissão lidos de JN93 e respectivos desvios padrão

JN93							
λ (nm)	$T_{a,1}^*(\lambda)$	$T_{a,2}^*(\lambda)$	$T_{a,3}^*(\lambda)$	$T_{a,4}^*(\lambda)$	$T_{a,5}^*(\lambda)$	$T_a^*(\lambda)$	s1 / %
400	1,9872	1,9878	1,9861	1,9872	1,9851	1,9867	0,0000
440	2,9966	2,9946	2,9953	2,9947	2,9955	2,9953	0,0000
450	3,2954	3,2959	3,2967	3,2971	3,2960	3,2962	0,0000
465	3,7330	3,7316	3,7322	3,7316	3,7322	3,7321	0,0000
500	3,3622	3,3634	3,3635	3,3631	3,3649	3,3634	0,0000
546	3,4636	3,4640	3,4645	3,4652	3,4653	3,4645	0,0000
550	3,4638	3,4644	3,4650	3,4648	3,4649	3,4646	0,0000
590	3,2703	3,2714	3,2713	3,2706	3,2724	3,2712	0,0000
600	3,3867	3,3868	3,3876	3,3869	3,3885	3,3873	0,0000
635	4,0402	4,0402	4,0414	4,0425	4,0416	4,0412	0,0000
650	4,3699	4,3707	4,3711	4,3712	4,3710	4,3708	0,0000

Tabela 0.7 - Fatores de transmissão dos 6 filtros analisados e respectivos desvios padrão, 1º dia de medições

Amostra	F4		F3		F2		JJ93		JL93		JN93	
λ (nm)	$T_a^*(\lambda)$	$u(Ta)$	$T_a^*(\lambda)$	$u(Ta)$	$T_a^*(\lambda)$	$u(Ta)$	$T_a^*(\lambda)$	$u(Ta)$	$T_a^*(\lambda)$	$u(Ta)$	$T_a^*(\lambda)$	$u(Ta)$
400	8,8489	0,0000	30,3915	0,0001	54,0314	0,0001	68,9751	0,0002	27,8778	0,0001	1,9901	0,0000
440	10,1602	0,0000	31,2686	0,0000	53,2191	0,0001	68,8262	0,0001	29,6846	0,0000	2,9991	0,0000
450	10,9528	0,0000	32,7067	0,0001	54,8285	0,0001	69,9345	0,0002	30,8262	0,0001	3,3000	0,0000
465	11,9520	0,0000	34,3927	0,0001	56,8727	0,0000	71,3253	0,0001	32,1530	0,0000	3,7365	0,0000
500	10,8463	0,0000	32,0418	0,0000	55,5972	0,0000	70,4890	0,0001	30,3700	0,0001	3,3675	0,0000
546	11,3654	0,0000	32,8945	0,0000	56,5553	0,0000	70,9735	0,0001	30,9261	0,0000	3,4690	0,0000
550	11,3764	0,0000	32,8874	0,0001	56,5595	0,0001	70,9659	0,0001	30,9305	0,0000	3,4686	0,0000
590	10,4306	0,0000	30,2069	0,0000	54,4616	0,0000	69,6255	0,0001	29,4495	0,0000	3,2755	0,0000
600	10,5860	0,0000	30,2416	0,0000	54,3802	0,0001	69,5568	0,0002	29,6531	0,0001	3,3916	0,0000
635	11,5675	0,0000	31,1263	0,0000	54,4426	0,0001	69,5926	0,0001	31,0058	0,0000	4,0460	0,0000
650	11,7951	0,0000	30,9688	0,0001	53,9183	0,0002	69,2843	0,0002	31,3008	0,0001	4,3587	0,0000

2º dia de medições

Tabela 0.8 - Fatores de transmissão $T_0(\lambda)$, $T_{100}(\lambda)$ e respectivos desvios padrão, início do ensaio

0 % T																
λ (nm)	$T_{0,1}(\lambda)$	$T_{0,2}(\lambda)$	$T_{0,3}(\lambda)$	$T_{0,4}(\lambda)$	$T_{0,5}(\lambda)$	$T_{0,1}(\lambda)$	s1 / %	$T_{0,1}(\lambda)$	$T_{0,2}(\lambda)$	$T_{0,3}(\lambda)$	$T_{0,4}(\lambda)$	$T_{0,5}(\lambda)$	$T_{0,2}(\lambda)$	s2 / %	$T_0(\lambda)$	sm / %
400	-0,0035	-0,0038	-0,0038	-0,0042	-0,0036	-0,0038	0,0000	-0,0046	-0,0044	-0,0052	-0,0038	-0,0043	-0,0045	0,0000	-0,0041	0,0000
440	-0,0039	-0,0037	-0,0034	-0,0042	-0,0043	-0,0039	0,0000	-0,0049	-0,0040	-0,0045	-0,0048	-0,0045	-0,0045	0,0000	-0,0042	0,0000
450	-0,0038	-0,0041	-0,0043	-0,0039	-0,0037	-0,0040	0,0000	-0,0050	-0,0040	-0,0042	-0,0041	-0,0042	-0,0043	0,0000	-0,0041	0,0000
465	-0,0038	-0,0034	-0,0040	-0,0039	-0,0038	-0,0038	0,0000	-0,0044	-0,0041	-0,0049	-0,0044	-0,0046	-0,0045	0,0000	-0,0041	0,0000
500	-0,0041	-0,0037	-0,0036	-0,0040	-0,0042	-0,0039	0,0000	-0,0039	-0,0048	-0,0044	-0,0039	-0,0046	-0,0043	0,0000	-0,0041	0,0000
546	-0,0038	-0,0040	-0,0036	-0,0036	-0,0042	-0,0038	0,0000	-0,0049	-0,0045	-0,0048	-0,0040	-0,0045	-0,0045	0,0000	-0,0042	0,0000
550	-0,0035	-0,0042	-0,0041	-0,0041	-0,0039	-0,0040	0,0000	-0,0048	-0,0043	-0,0041	-0,0045	-0,0045	-0,0044	0,0000	-0,0042	0,0000
590	-0,0039	-0,0040	-0,0042	-0,0040	-0,0044	-0,0041	0,0000	-0,0042	-0,0049	-0,0047	-0,0047	-0,0049	-0,0047	0,0000	-0,0044	0,0000
600	-0,0041	-0,0042	-0,0042	-0,0042	-0,0041	-0,0042	0,0000	-0,0048	-0,0050	-0,0052	-0,0049	-0,0038	-0,0047	0,0000	-0,0045	0,0000
635	-0,0042	-0,0038	-0,0038	-0,0043	-0,0046	-0,0041	0,0000	-0,0046	-0,0050	-0,0043	-0,0046	-0,0048	-0,0047	0,0000	-0,0044	0,0000
650	-0,0033	-0,0040	-0,0039	-0,0043	-0,0049	-0,0041	0,0000	-0,0047	-0,0057	-0,0050	-0,0052	-0,0054	-0,0052	0,0000	-0,0046	0,0000
100% T																
λ (nm)	$T_{100,1}(\lambda)$	$T_{100,2}(\lambda)$	$T_{100,3}(\lambda)$	$T_{100,4}(\lambda)$	$T_{100,5}(\lambda)$	$T_{100}(\lambda)$	s1 / %	$T_{100,1}(\lambda)$	$T_{100,2}(\lambda)$	$T_{100,3}(\lambda)$	$T_{100,4}(\lambda)$	$T_{100,5}(\lambda)$	$T_{100,2}(\lambda)$	s2 / %	$T_{100}(\lambda)$	sm / %
400	100,00	100,00	100,01	100,01	100,01	100,01	0,00	100,02	100,01	100,01	100,02	100,01	100,01	0,00	100,01	0,00
440	100,01	100,01	100,01	100,02	100,02	100,01	0,00	100,03	100,03	100,03	100,03	100,03	100,03	0,00	100,02	0,00
450	100,00	100,01	100,01	100,01	100,02	100,01	0,00	100,02	100,02	100,02	100,03	100,02	100,02	0,00	100,01	0,00
465	100,00	100,01	100,01	100,00	100,01	100,01	0,00	100,02	100,02	100,02	100,02	100,02	100,02	0,00	100,01	0,00
500	100,01	100,02	100,01	100,03	100,02	100,02	0,00	100,04	100,05	100,04	100,04	100,03	100,04	0,00	100,03	0,00
546	100,01	100,01	100,02	100,02	100,02	100,02	0,00	100,05	100,04	100,04	100,04	100,04	100,04	0,00	100,03	0,00
550	100,01	100,01	100,02	100,02	100,02	100,01	0,00	100,04	100,03	100,04	100,03	100,05	100,04	0,00	100,03	0,00
590	100,01	100,01	100,02	100,02	100,03	100,02	0,00	100,05	100,05	100,05	100,05	100,05	100,05	0,00	100,03	0,00
600	100,01	100,01	100,02	100,02	100,03	100,02	0,00	100,05	100,05	100,04	100,05	100,06	100,05	0,00	100,03	0,00
635	100,02	100,02	100,02	100,03	100,03	100,02	0,00	100,06	100,06	100,06	100,08	100,06	100,06	0,00	100,04	0,00
650	100,01	100,02	100,02	100,03	100,03	100,02	0,00	100,06	100,06	100,06	100,05	100,06	100,06	0,00	100,04	0,00

Tabela 0.9 - Fatores de transmissão de F4 e F3 e respectivos desvios padrão

Amostra	F4							F3						
λ (nm)	$T_{a,1}^*(\lambda)$	$T_{a,2}^*(\lambda)$	$T_{a,3}^*(\lambda)$	$T_{a,4}^*(\lambda)$	$T_{a,5}^*(\lambda)$	$T_a^*(\lambda)$	s1 / %	$T_{a,1}^*(\lambda)$	$T_{a,2}^*(\lambda)$	$T_{a,3}^*(\lambda)$	$T_{a,4}^*(\lambda)$	$T_{a,5}^*(\lambda)$	$T_a^*(\lambda)$	s1 / %
400	8,8603	8,8600	8,8600	8,8612	8,8613	8,8606	0,0000	30,4181	30,4158	30,4146	30,4180	30,4153	30,4164	0,0000
440	10,1664	10,1659	10,1674	10,1654	10,1676	10,1665	0,0000	31,2816	31,2771	31,2770	31,2802	31,2844	31,2801	0,0000
450	10,9465	10,9488	10,9502	10,9499	10,9498	10,9490	0,0000	32,7170	32,7123	32,7174	32,7159	32,7158	32,7157	0,0000
465	11,9458	11,9485	11,9493	11,9480	11,9490	11,9481	0,0000	34,4015	34,3968	34,3987	34,4037	34,4029	34,4007	0,0000
500	10,8350	10,8349	10,8352	10,8358	10,8369	10,8356	0,0000	32,0428	32,0344	32,0370	32,0377	32,0399	32,0384	0,0000
546	11,3491	11,3476	11,3486	11,3489	11,3491	11,3487	0,0000	32,8861	32,8834	32,8849	32,8894	32,8858	32,8859	0,0000
550	11,3596	11,3575	11,3587	11,3583	11,3603	11,3589	0,0000	32,8791	32,8802	32,8793	32,8811	32,8799	32,8799	0,0000
590	10,4119	10,4109	10,4111	10,4085	10,4103	10,4105	0,0000	30,1984	30,1971	30,2009	30,2019	30,2006	30,1998	0,0000
600	10,5648	10,5655	10,5655	10,5632	10,5657	10,5649	0,0000	30,2313	30,2306	30,2317	30,2336	30,2318	30,2318	0,0000
635	11,5465	11,5473	11,5486	11,5477	11,5478	11,5476	0,0000	31,1233	31,1250	31,1282	31,1271	31,1280	31,1263	0,0000
650	11,7754	11,7761	11,7771	11,7763	11,7773	11,7764	0,0000	30,9652	30,9630	30,9649	30,9673	30,9682	30,9657	0,0000

Tabela 0.10 - Fatores de transmissão de F2 e respectivos desvios padrão

Amostra	F2						
λ (nm)	$T_{a,1}^*(\lambda)$	$T_{a,2}^*(\lambda)$	$T_{a,3}^*(\lambda)$	$T_{a,4}^*(\lambda)$	$T_{a,5}^*(\lambda)$	$T_a^*(\lambda)$	s1 / %
400	54,0203	54,0256	54,0222	54,0145	54,0221	54,0209	0,0001
440	53,1925	53,1946	53,1911	53,1876	53,1947	53,1921	0,0000
450	54,7951	54,8014	54,8016	54,8063	54,8027	54,8014	0,0001
465	56,8453	56,8447	56,8426	56,8482	56,8478	56,8457	0,0000
500	55,5750	55,5726	55,5729	55,5693	55,5771	55,5734	0,0000
546	56,5310	56,5269	56,5302	56,5304	56,5294	56,5296	0,0000
550	56,5366	56,5296	56,5392	56,5367	56,5342	56,5353	0,0001
590	54,4373	54,4380	54,4395	54,4448	54,4441	54,4407	0,0000
600	54,3539	54,3520	54,3586	54,3594	54,3566	54,3561	0,0000
635	54,4266	54,4310	54,4293	54,4302	54,4269	54,4288	0,0000
650	53,9045	53,8990	53,9010	53,9041	53,9028	53,9023	0,0000

Tabela 0.11 - Fatores de transmissão $T_0(\lambda)$, $T_{100}(\lambda)$ e respectivos desvios padrão, início do ensaio

0 % T																
λ (nm)	$T_{0,1}(\lambda)$	$T_{0,2}(\lambda)$	$T_{0,3}(\lambda)$	$T_{0,4}(\lambda)$	$T_{0,5}(\lambda)$	$T_0(\lambda)$	s1 / %	$T_{0,1}(\lambda)$	$T_{0,2}(\lambda)$	$T_{0,3}(\lambda)$	$T_{0,4}(\lambda)$	$T_{0,5}(\lambda)$	$T_0(\lambda)$	s2 / %	$T_0(\lambda)$	sm / %
400	-0,0035	-0,0038	-0,0038	-0,0042	-0,0036	-0,0038	0,0000	-0,0044	-0,0045	-0,0043	-0,0045	-0,0048	-0,0045	0,0000	-0,0041	0,0000
440	-0,0039	-0,0037	-0,0034	-0,0042	-0,0043	-0,0039	0,0000	-0,0044	-0,0053	-0,0046	-0,0051	-0,0042	-0,0047	0,0000	-0,0043	0,0000
450	-0,0038	-0,0041	-0,0043	-0,0039	-0,0037	-0,0040	0,0000	-0,0046	-0,0036	-0,0051	-0,0051	-0,0043	-0,0045	0,0000	-0,0043	0,0000
465	-0,0038	-0,0034	-0,0040	-0,0039	-0,0038	-0,0038	0,0000	-0,0042	-0,0041	-0,0043	-0,0041	-0,0043	-0,0042	0,0000	-0,0040	0,0000
500	-0,0041	-0,0037	-0,0036	-0,0040	-0,0042	-0,0039	0,0000	-0,0043	-0,0053	-0,0048	-0,0039	-0,0045	-0,0046	0,0000	-0,0042	0,0000
546	-0,0038	-0,0040	-0,0036	-0,0036	-0,0042	-0,0038	0,0000	-0,0045	-0,0050	-0,0048	-0,0048	-0,0046	-0,0047	0,0000	-0,0043	0,0000
550	-0,0035	-0,0042	-0,0041	-0,0041	-0,0039	-0,0040	0,0000	-0,0044	-0,0044	-0,0047	-0,0040	-0,0043	-0,0044	0,0000	-0,0042	0,0000
590	-0,0039	-0,0040	-0,0042	-0,0040	-0,0044	-0,0041	0,0000	-0,0049	-0,0051	-0,0046	-0,0045	-0,0049	-0,0048	0,0000	-0,0045	0,0000
600	-0,0041	-0,0042	-0,0042	-0,0042	-0,0041	-0,0042	0,0000	-0,0044	-0,0043	-0,0046	-0,0039	-0,0050	-0,0044	0,0000	-0,0043	0,0000
635	-0,0042	-0,0038	-0,0038	-0,0043	-0,0046	-0,0041	0,0000	-0,0054	-0,0044	-0,0050	-0,0043	-0,0046	-0,0047	0,0000	-0,0044	0,0000
650	-0,0033	-0,0040	-0,0039	-0,0043	-0,0049	-0,0041	0,0000	-0,0047	-0,0054	-0,0055	-0,0048	-0,0056	-0,0052	0,0000	-0,0046	0,0000
100% T																
λ (nm)	$T_{100,1}(\lambda)$	$T_{100,2}(\lambda)$	$T_{100,3}(\lambda)$	$T_{100,4}(\lambda)$	$T_{100,5}(\lambda)$	$T_{100}(\lambda)$	s1 / %	$T_{100,1}(\lambda)$	$T_{100,2}(\lambda)$	$T_{100,3}(\lambda)$	$T_{100,4}(\lambda)$	$T_{100,5}(\lambda)$	$T_{100,2}(\lambda)$	s2 / %	$T_{100}(\lambda)$	sm / %
400	100,00	100,00	100,01	100,01	100,01	100,01	0,00	100,04	100,04	100,05	100,03	100,04	100,04	0,00	100,02	0,00
440	100,01	100,01	100,01	100,02	100,02	100,01	0,00	100,05	100,06	100,04	100,05	100,05	100,05	0,00	100,03	0,00
450	100,00	100,01	100,01	100,01	100,02	100,01	0,00	100,05	100,04	100,05	100,05	100,05	100,05	0,00	100,03	0,00
465	100,00	100,01	100,01	100,00	100,01	100,01	0,00	100,03	100,04	100,05	100,05	100,05	100,05	0,00	100,03	0,00
500	100,01	100,02	100,01	100,03	100,02	100,02	0,00	100,08	100,07	100,06	100,08	100,07	100,07	0,00	100,04	0,00
546	100,01	100,01	100,02	100,02	100,02	100,02	0,00	100,08	100,07	100,08	100,08	100,07	100,07	0,00	100,04	0,00
550	100,01	100,01	100,02	100,02	100,02	100,01	0,00	100,08	100,07	100,08	100,07	100,08	100,08	0,00	100,05	0,00
590	100,01	100,01	100,02	100,02	100,03	100,02	0,00	100,09	100,09	100,09	100,09	100,10	100,09	0,00	100,05	0,00
600	100,01	100,01	100,02	100,02	100,03	100,02	0,00	100,10	100,09	100,09	100,09	100,10	100,09	0,00	100,06	0,00
635	100,02	100,02	100,02	100,03	100,03	100,02	0,00	100,11	100,11	100,12	100,12	100,12	100,12	0,00	100,07	0,00
650	100,01	100,02	100,02	100,03	100,03	100,02	0,00	100,12	100,13	100,11	100,12	100,13	100,12	0,00	100,07	0,00

Tabela 0.12 - Fatores de transmissão lidos de JJ93 e JL93 e respectivos desvios padrão

Amostra	JJ93							JL93						
λ (nm)	$T_{a,1}^*(\lambda)$	$T_{a,2}^*(\lambda)$	$T_{a,3}^*(\lambda)$	$T_{a,4}^*(\lambda)$	$T_{a,5}^*(\lambda)$	$T_a^*(\lambda)$	s1 / %	$T_{a,1}^*(\lambda)$	$T_{a,2}^*(\lambda)$	$T_{a,3}^*(\lambda)$	$T_{a,4}^*(\lambda)$	$T_{a,5}^*(\lambda)$	$T_a^*(\lambda)$	s1 / %
400	68,9828	68,9852	68,9986	68,9909	68,9883	68,9892	0,0001	27,8947	27,8953	27,8917	27,8932	27,8911	27,8932	0,0000
440	68,8422	68,8400	68,8391	68,8392	68,8390	68,8399	0,0000	29,6917	29,6910	29,6885	29,6958	29,6922	29,6918	0,0000
450	69,9470	69,9464	69,9506	69,9530	69,9503	69,9495	0,0000	30,8307	30,8283	30,8322	30,8298	30,8302	30,8302	0,0000
465	71,3324	71,3338	71,3525	71,3410	71,3341	71,3388	0,0003	32,1546	32,1580	32,1582	32,1566	32,1635	32,1582	0,0000
500	70,5014	70,5039	70,5092	70,5082	70,5127	70,5071	0,0001	30,3627	30,3618	30,3640	30,3630	30,3671	30,3637	0,0000
546	70,9899	70,9934	70,9977	70,9957	71,0009	70,9955	0,0001	30,9117	30,9142	30,9097	30,9098	30,9144	30,9120	0,0000
550	70,9849	70,9811	70,9873	70,9822	70,9895	70,9850	0,0000	30,9139	30,9162	30,9164	30,9158	30,9202	30,9165	0,0000
590	69,6439	69,6507	69,6496	69,6566	69,6546	69,6511	0,0001	29,4350	29,4326	29,4373	29,4348	29,4430	29,4365	0,0001
600	69,5804	69,5804	69,5799	69,5830	69,5840	69,5815	0,0000	29,6361	29,6358	29,6380	29,6358	29,6426	29,6377	0,0000
635	69,6300	69,6365	69,6307	69,6380	69,6315	69,6333	0,0001	30,9975	30,9954	30,9986	30,9984	30,9984	30,9977	0,0000
650	69,3255	69,3216	69,3240	69,3220	69,3286	69,3243	0,0000	31,2902	31,2931	31,2892	31,2907	31,2995	31,2925	0,0001

Tabela 0.13 - Fatores de transmissão lidos de JN93 e respectivos desvios padrão

Amostra	JN93						
λ / nm	% T	% T	% T	% T	% T	$T_a(\lambda)$	s1 / %
400	1,9890	1,9889	1,9883	1,9882	1,9879	1,9885	0,0000
440	2,9966	2,9961	2,9943	2,9967	2,9961	2,9960	0,0000
450	3,2960	3,2955	3,2955	3,2948	3,2946	3,2953	0,0000
465	3,7323	3,7323	3,7304	3,7298	3,7299	3,7309	0,0000
500	3,3599	3,3604	3,3607	3,3604	3,3608	3,3604	0,0000
546	3,4587	3,4585	3,4588	3,4586	3,4591	3,4587	0,0000
550	3,4585	3,4583	3,4589	3,4587	3,4598	3,4588	0,0000
590	3,2650	3,2657	3,2659	3,2664	3,2660	3,2658	0,0000
600	3,3801	3,3812	3,3820	3,3824	3,3827	3,3817	0,0000
635	4,0366	4,0356	4,0379	4,0367	4,0363	4,0366	0,0000
650	4,3472	4,3482	4,3481	4,3482	4,3491	4,3482	0,0000

Tabela 0.14 - Fatores de transmissão dos 6 filtros analisados e respectivos desvios padrão, 2º dia de medições

λ (nm)	F4		F3		F2		JJ93		JL93		JN93	
	$T_a^*(\lambda)$	$u(Ta)$	$T_a^*(\lambda)$	$u(Ta)$	$T_a^*(\lambda)$	$u(Ta)$	$T_a^*(\lambda)$	$u(Ta)$	$T_a^*(\lambda)$	$u(Ta)$	$T_a^*(\lambda)$	$u(Ta)$
400	8,8634	0,0000	30,4161	0,0000	54,0172	0,0001	68,9740	0,0002	27,8895	0,0000	1,9920	0,0000
440	10,1683	0,0000	31,2769	0,0001	53,1837	0,0001	68,8191	0,0001	29,6853	0,0001	2,9992	0,0000
450	10,9511	0,0000	32,7137	0,0001	54,7952	0,0001	69,9314	0,0001	30,8247	0,0001	3,2985	0,0000
465	11,9500	0,0000	34,3983	0,0000	56,8391	0,0000	71,3206	0,0003	32,1522	0,0001	3,7338	0,0000
500	10,8361	0,0000	32,0320	0,0001	55,5594	0,0002	70,4769	0,0002	30,3532	0,0001	3,3630	0,0000
546	11,3491	0,0000	32,8794	0,0000	56,5153	0,0001	70,9649	0,0001	30,9011	0,0000	3,4613	0,0000
550	11,3596	0,0000	32,8742	0,0000	56,5223	0,0001	70,9542	0,0001	30,9054	0,0000	3,4613	0,0000
590	10,4111	0,0000	30,1930	0,0000	54,4249	0,0001	69,6149	0,0001	29,4238	0,0001	3,2683	0,0000
600	10,5654	0,0000	30,2247	0,0000	54,3398	0,0001	69,5436	0,0001	29,6240	0,0001	3,3839	0,0000
635	11,5465	0,0000	31,1159	0,0001	54,4073	0,0001	69,5865	0,0001	30,9793	0,0000	4,0381	0,0000
650	11,7758	0,0000	30,9565	0,0000	53,8827	0,0001	69,2770	0,0002	31,2737	0,0001	4,3495	0,0000

Anexo B – Resultados de $T_a(\lambda)$ e $u(T_a(\lambda))$ para os filtros padrão e para os filtros certificados no capítulo 5

Tabela 0.15 - Filtros padrão e filtros certificados de tamanho standard com o Cary 5E (subcapítulo 5.3.)

Fatores de Transmissão T_a (%)													
λ (nm)	HY93	HZ93	JA93	JB93	JC93	JD93	JE93	JF93	JG93	F2	F3	F4	JM93
400	89,6900	70,3535	56,8782	29,0019	9,6341	2,1148	0,5359	0,1613	0,0520	53,5249	30,3086	8,7663	9,3194
450	90,0348	71,1208	58,0229	31,8524	11,5382	3,4756	1,0525	0,3686	0,1353	54,3684	32,6269	10,8294	11,2080
500	90,2835	71,4949	58,6621	31,2180	11,0507	3,5570	1,0831	0,3813	0,1406	55,1022	31,9367	10,6720	10,7700
550	90,4809	71,9720	59,3039	31,6927	11,3604	3,6556	1,1244	0,3998	0,1492	56,0497	32,7994	11,1698	11,0996
600	90,6456	70,6348	57,1626	30,3017	10,3902	3,5197	1,0735	0,3786	0,1401	53,8870	30,1661	10,3814	10,1759
650	90,7922	70,4543	56,7517	31,8877	11,4758	4,5742	1,5278	0,5828	0,2323	53,4319	30,8823	11,5852	11,2630
Resultante da Incerteza de Medição $u(T_a)$ (%)													
400	0,0336	0,0446	0,0266	0,0241	0,0156	0,0085	0,0083	0,0081	0,0080	0,0240	0,0242	0,0203	0,0157
450	0,0274	0,0364	0,0263	0,0246	0,0159	0,0156	0,0084	0,0083	0,0081	0,0240	0,0240	0,0245	0,0155
500	0,0258	0,0315	0,0247	0,0240	0,0155	0,0155	0,0083	0,0083	0,0080	0,0240	0,0240	0,0381	0,0155
550	0,0250	0,0274	0,0246	0,0241	0,0156	0,0155	0,0083	0,0083	0,0080	0,0241	0,0242	0,0601	0,0155
600	0,0247	0,0259	0,0242	0,0241	0,0156	0,0163	0,0084	0,0083	0,0080	0,0240	0,0240	0,0615	0,0156
650	0,0248	0,0260	0,0248	0,0242	0,0155	0,0155	0,0083	0,0083	0,0080	0,0240	0,0240	0,0603	0,0156

Tabela 0.16 - Filtros padrão e filtros certificados de tamanho superior ao standard com o Lambda 950 5E (subcapítulo 5.4.)

Fatores de Transmissão T_a (%)									
λ (nm)	AG06	AH06	AJ06	AK06	AL06	AM06	B4	W3	Y2
400	92,3992	64,9297	35,1478	9,8471	3,7089	1,1088	0,0022	79,3343	-0,0003
450	92,5772	64,8170	33,7823	8,9985	3,3810	1,0191	2,1752	60,4954	0,0005
500	92,7308	64,6129	32,6935	8,4985	3,1728	0,9756	2,2148	40,7912	16,1083
550	92,8635	64,4957	32,0841	8,4003	3,0635	0,9649	0,0076	60,5136	69,0549
600	92,9403	64,4483	31,6775	8,4134	2,9631	0,9546	-0,0006	86,9172	89,0070
650	92,9898	64,4554	31,2991	8,3919	2,8711	0,9454	-0,0002	90,9000	91,5716
700	93,0087	64,5206	30,9632	8,3539	2,8098	0,9485	0,0488	91,3330	91,8121
750	93,0176	64,6383	30,7311	8,3543	2,7974	0,9722	2,9893	91,2460	92,3507
Resultante da Incerteza de Medição $u(T_a)$ (%)									
400	0,0811	0,0808	0,0808	0,0802	0,0802	0,0240	0,0087	0,0874	0,0084
450	0,0809	0,0808	0,0808	0,0802	0,0802	0,0240	0,0240	0,0840	0,0180
500	0,0809	0,0808	0,0808	0,0802	0,0802	0,0240	0,0241	0,0844	0,0957
550	0,0809	0,0808	0,0808	0,0802	0,0240	0,0240	0,0084	0,0898	0,0849
600	0,0808	0,0808	0,0808	0,0802	0,0240	0,0240	0,0084	0,0862	0,0808
650	0,0808	0,0808	0,0808	0,0802	0,0240	0,0240	0,0084	0,0888	0,0808
700	0,0808	0,0808	0,0808	0,0802	0,0240	0,0240	0,0089	0,0906	0,0808
750	0,0808	0,0808	0,0808	0,0802	0,0240	0,0240	0,0242	0,2139	0,4060

Tabela 0.17 - Filtros padrão e filtros certificados de tamanho superior ao standard com o Cary 5E (subcapítulo 5.4.)

Fatores de Transmissão T_a (%)									
λ (nm)	AG06	AH06	AJ06	AK06	AL06	AM06	B4	W3	Y2
400	92,6851	65,0027	35,1722	9,8185	3,7041	1,1137	0,0026	79,2680	0,0000
450	92,8326	64,8601	33,7659	8,9542	3,3676	1,0208	2,1400	60,5311	0,0006
500	92,9414	64,5952	32,6147	8,4332	3,1508	0,9738	2,2412	40,7807	15,9304
550	93,0180	64,4004	31,9382	8,3114	3,0322	0,9591	0,0084	60,4085	68,8390
600	93,0784	64,3183	31,4894	8,3063	2,9257	0,9455	-0,0001	86,7860	88,7715
650	93,1230	64,3253	31,1036	8,2803	2,8325	0,9357	0,0001	90,7629	91,3065
700	93,1683	64,4055	30,7833	8,2501	2,7731	0,9388	0,0490	91,1893	91,5665
Resultante da Incerteza de Medição $u(T_a)$ (%)									
400	0,0242	0,0240	0,0241	0,0155	0,0155	0,0083	0,0085	0,0338	0,0080
450	0,0242	0,0240	0,0240	0,0155	0,0155	0,0083	0,0083	0,0340	0,0208
500	0,0242	0,0240	0,0240	0,0155	0,0083	0,0083	0,0088	0,0338	0,0657
550	0,0242	0,0240	0,0240	0,0155	0,0083	0,0083	0,0080	0,0402	0,0341
600	0,0243	0,0240	0,0240	0,0155	0,0083	0,0083	0,0080	0,0258	0,0245
650	0,0243	0,0240	0,0240	0,0155	0,0083	0,0083	0,0080	0,0251	0,0242
700	0,0243	0,0240	0,0240	0,0155	0,0083	0,0083	0,0080	0,0261	0,0244

Anexo C – Especificações Técnicas dos Espectrofotômetros

Tabela 0.18 - Especificações técnicas dos espectrofotômetros Cary 5E e Lambda 950

Espectrofotômetro		Cary 5E Varian	Lambda 950 Perkin Elmer
Monocromador		Duplo	Duplo
Sistema ótico		Rede plana de 70 x 45 mm: UV/Vis com 120 linhas / mm blazeadas a 250 nm ; NIR: 300 linhas/nm blazeadas a 1192 nm. Montagem tipo Littrow.	Rede homográfica: UV-Vis com 1440 linhas / mm blazeadas a 240 nm ; NIR: 360 linhas / mm blazeadas a 1100 nm. Montagem tipo Littrow.
Sistema de separação de feixe		Chopper (30Hz)	Chopper (46+Hz, Ciclo: escuro/amostra/escuro/referencia)
Detetor		Fotomultiplicador R928 para UV-Vis; Detetor de PbS para NIR	Fotomultiplicador R6872 para UV-Vis; Detetor de PbS para NIR
Fonte de Radiação		Lâmpadas: Tungstênio-Halogênio para Vis; Deutério para UV	Lâmpadas: Tungstênio-Halogênio para Vis; Deutério para UV 175 nm – 3300 nm
Alcance em λ		175 nm – 3300 nm	175 nm – 3300 nm
Exatidão em λ		UV/Vis: <0,05 nm	UV/Vis: <0,05 nm; NIR \leq 0,20 nm
Exatidão Fotométrica		$\pm 0,0003$ A para 0,3 A $\pm 0,0006$ A para 1 A	$\pm 0,0003$ A para 0,5 A $\pm 0,0006$ A para 1 A
Linearidade fotométrica		UV/Vis: $\pm 0,001$ A para 1,0 A $\pm 0,0018$ A para 2,0 A $\pm 0,0081$ A para 3,0 A NIR: $\pm 0,0015$ A para 1,0 A $\pm 0,007$ A para 2,0 A	UV/Vis: $\pm 0,0060$ A para 1,0 A $\pm 0,00170$ A para 2,0 A $\pm 0,0200$ A para 3,0 A NIR: -
Luz parasita	220 nm	$\leq 0,00008$ % T	$\leq 0,00007$ % T
	370 nm	$\leq 0,00008$ % T	$\leq 0,00007$ % T
	1420 nm	$\leq 0,00045$ % T	$\leq 0,00040$ % T
	2365 nm	$\leq 0,00050$ % T	$\leq 0,00050$ % T
Reprodutibilidade em λ		UV/Vis: <0,025 nm; NIR: \leq 0,10 nm	UV/Vis: <0,020 nm; NIR: \leq 0,080 nm
Largura de banda espectral		UV/Vis: 0,01 - 5 nm; NIR: 0,04 - 20nm	UV/Vis: 0,05 - 3 nm; NIR: 0,20 - 20nm
Tempo de resposta do detetor		0,033 – 999 s	0,04 – 10 s
Velocidade máxima de varrimento		UV/Vis 2000 nm / min ; NIR 8000 nm / min	-
Ciclos/repetições		999	-
Compartimento-amostra		160 mm x 433 mm x 215 mm	200 mm x 300 mm x 220 mm
Dimensões		1000 mm x 340 mm x 650 mm	1020 mm x 740 mm x 300 mm
Peso		90 kg	77 kg
Digital I/O		-	RS 232 C
Feixe de luz		190,5 mm de separação do feixe	90 mm acima do plano de base, 120 mm de separação do feixe, 3mm - 12 mm de largura de feixe
Requisitos de funcionamento	Potência	100/120/220/240 V AC, 50/60 Hz; 500 VA	90 V AC - 250 V AC, 50/60 Hz; 250 VA
	Temperatura	10 °C – 35 °C	10 °C – 35 °C
	Humidade relativa	8 - 80 %	10 - 70 %

Anexo D - Certificados de Calibração de filtros padrão e amostras de tamanho *standard* e superior ao *standard* utilizados

Nestes certificados, os valores de incerteza vêm em absorbância.

A incerteza em ordem a T, foi calculada através da lei de propagação de incerteza (equação D.1), que conjugando com a expressão de A em função de T, permite obter U(T) a partir de A e U(A). A expressão resultante para U(T) é então a equação dada por D.2.

$$U^2(T) = U^2(A) \times \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)^2 \quad \text{Equação D.1}$$

$$U(T) = U(A) \times \ln(10) \times T \quad \text{Equação D.2}$$

Tabela 0.19 - Fatores de transmissão T(%) e incertezas (U(A) e U(T)) dos filtros padrão de tamanho standard, NPL

Filtro-Padrão	HY93			HZ93			JA93		
λ (nm)	T (%)	U(A)	U(T)	T (%)	U(A)	U(T)	T (%)	U(A)	U(T)
400	91,1900	0,001	0,2100	71,3800	0,001	0,1644	57,9800	0,001	0,1335
450	91,2600	0,001	0,2101	72,1500	0,001	0,1661	59,1600	0,0009	0,1226
500	91,3000	0,001	0,2102	72,4900	0,001	0,1669	59,6500	0,0009	0,1236
550	91,3600	0,001	0,1893	72,9500	0,001	0,1680	60,2200	0,0009	0,1248
600	91,3900	0,001	0,1894	71,5300	0,001	0,1647	58,0200	0,001	0,1336
650	91,4400	0,001	0,1895	71,2700	0,001	0,1641	57,5500	0,001	0,1325
Filtro-Padrão	JB93			JC93			JD93		
λ (nm)	T (%)	U(A)	U(T)	T (%)	U(A)	U(T)	T (%)	U(A)	U(T)
400	29,5200	0,0015	0,1020	9,7900	0,0022	0,0496	2,1510	0,0027	0,0134
450	32,4400	0,0014	0,1046	11,7400	0,002	0,0541	3,5300	0,0025	0,0203
500	31,7200	0,0014	0,1023	11,2200	0,002	0,0517	3,5900	0,0025	0,0207
550	32,1600	0,0014	0,1037	11,5100	0,002	0,0530	3,6900	0,0024	0,0204
600	30,7400	0,0014	0,0991	10,5300	0,0021	0,0509	3,6000	0,0025	0,0207
650	32,3300	0,0014	0,1042	11,6200	0,002	0,0535	4,6200	0,0023	0,0245
Filtro-Padrão	JE93			JF93			JG93		
λ (nm)	T (%)	U(A)	U(T)	T (%)	U(A)	U(T)	T (%)	U(A)	U(T)
400	0,5450	0,0045	0,0056	0,1625	0,0047	0,0018	0,0509	0,005	0,0006
450	1,0730	0,0031	0,0077	0,3750	0,0034	0,0028	0,1365	0,0037	0,0012
500	1,0940	0,003	0,0076	0,3830	0,0033	0,0030	0,1404	0,0036	0,0012
550	1,1340	0,003	0,0078	0,4010	0,0033	0,0031	0,1482	0,0035	0,0012
600	1,1000	0,003	0,0076	0,3860	0,0033	0,0030	0,1417	0,0036	0,0012
650	1,5450	0,0028	0,0100	0,5880	0,003	0,0041	0,2331	0,0033	0,0018

Tabela 0.20 - Fatores de transmissão T(%) e incertezas (U(A) e U(T)) dos filtros padrão de tamanho superior ao standard, NPL

Filtro-Padrão	AG06			AH06			AJ06		
λ (nm)	T (%)	U(A)	U(T)	T (%)	U(A)	U(T)	T (%)	U(A)	U(T)
400	92,5772	0,0009	0,1919	64,8170	0,0009	0,1343	35,1478	0,0013	0,1052
450	92,7308	0,0009	0,1922	64,6129	0,0009	0,1339	33,7823	0,0013	0,1011
500	92,8635	0,0009	0,1924	64,4957	0,0009	0,1337	32,6935	0,0014	0,1054
550	92,9403	0,0009	0,1926	64,4483	0,0009	0,1336	32,0841	0,0014	0,1034
600	92,9898	0,0009	0,1927	64,4554	0,0009	0,1336	31,6775	0,0014	0,1021
650	93,0087	0,0009	0,1927	64,5206	0,0009	0,1337	31,2991	0,0014	0,1009
700	92,5772	0,0009	0,1919	64,8170	0,0009	0,1343	30,9632	0,0014	0,0998
Filtro-Padrão	AK06			AL06			AM06		
λ (nm)	T (%)	U(A)	U(T)	T (%)	U(A)	U(T)	T (%)	U(A)	U(T)
400	9,8471	0,0020	0,0045	3,7089	0,0023	0,0196	1,1088	0,0027	0,0069
450	8,9985	0,0020	0,0041	3,3810	0,0024	0,0187	1,0191	0,0028	0,0066
500	8,4985	0,0020	0,0039	3,1728	0,0024	0,0175	0,9756	0,0028	0,0063
550	8,4003	0,0020	0,0039	3,0635	0,0024	0,0169	0,9649	0,0028	0,0062
600	8,4134	0,0020	0,0039	2,9631	0,0024	0,0164	0,9546	0,0028	0,0062
650	8,3919	0,0020	0,0039	2,8711	0,0024	0,0159	0,9454	0,0028	0,0061
700	8,3539	0,0021	0,0040	2,8098	0,0024	0,0162	0,9485	0,0028	0,0061

Anexo D – Gráficos obtidos com o programa Scan Lambda, para a amostra MEL-G2

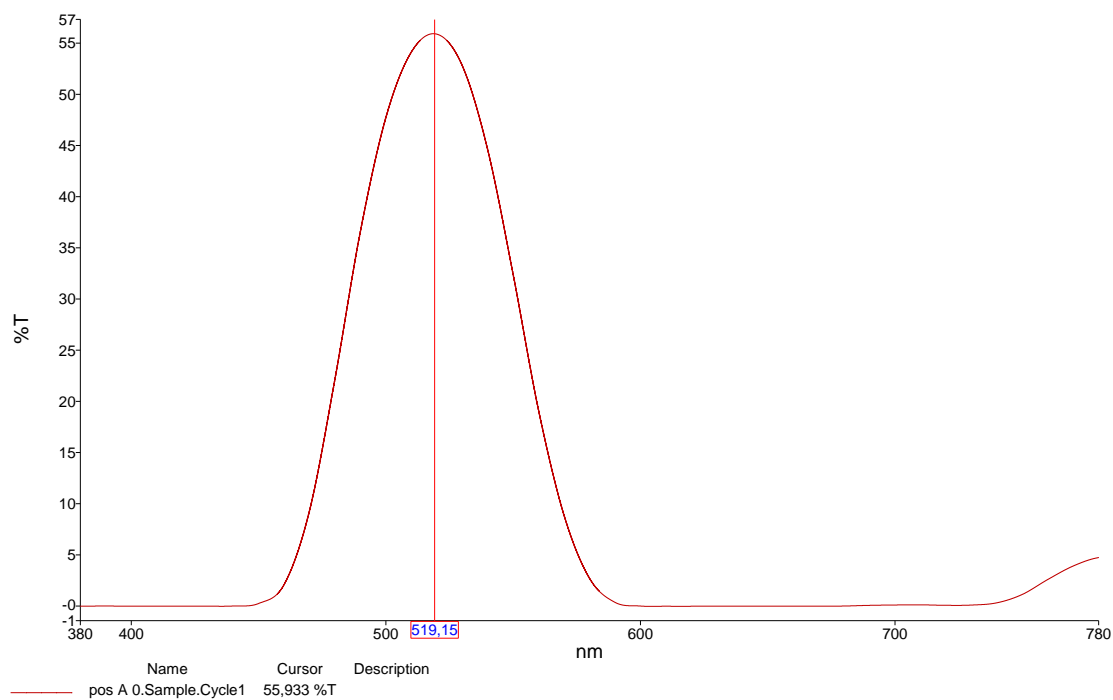


Figura 0.1 - Curva de fator de transmissão da amostra MEL G2, posição A, 0º - 1º ciclo

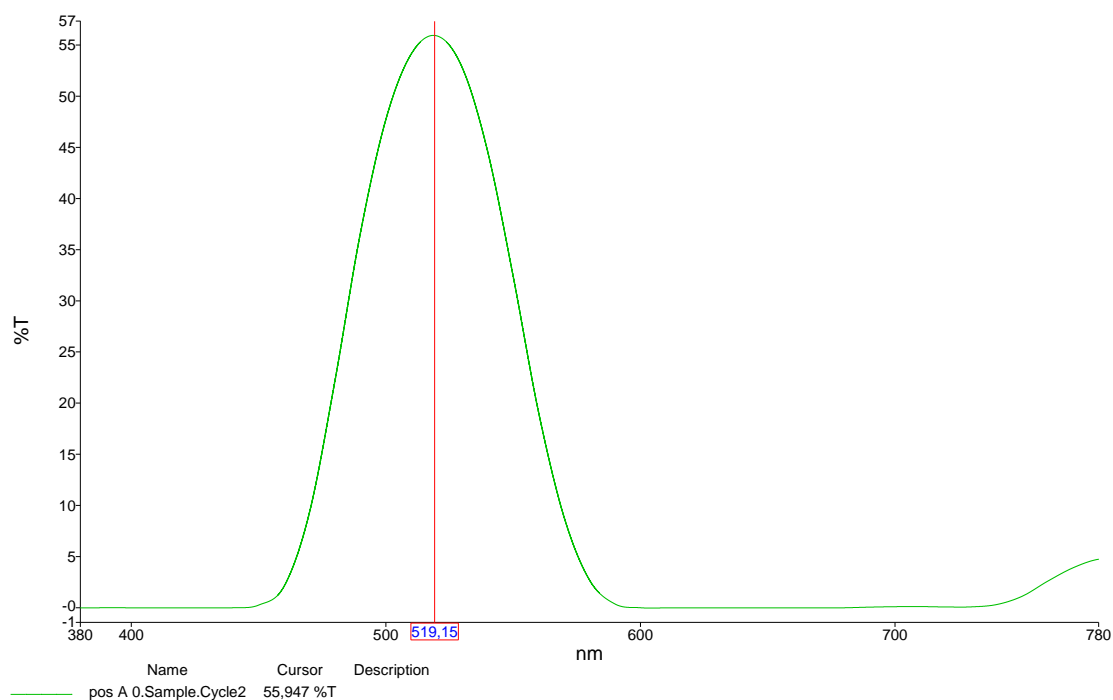


Figura 0.2 - Curva de fator de transmissão da amostra MEL G2, posição A, 0º - 2º ciclo

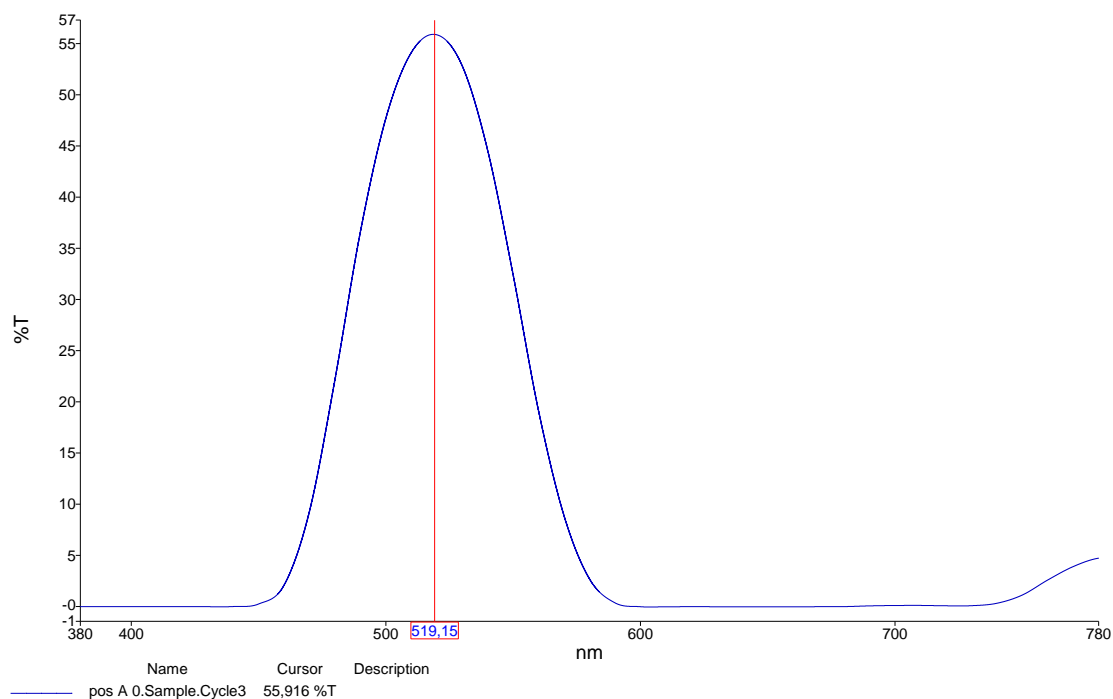


Figura 0.3 - Curva de fator de transmissão da amostra MEL G2, posição A, 0° - 3º ciclo

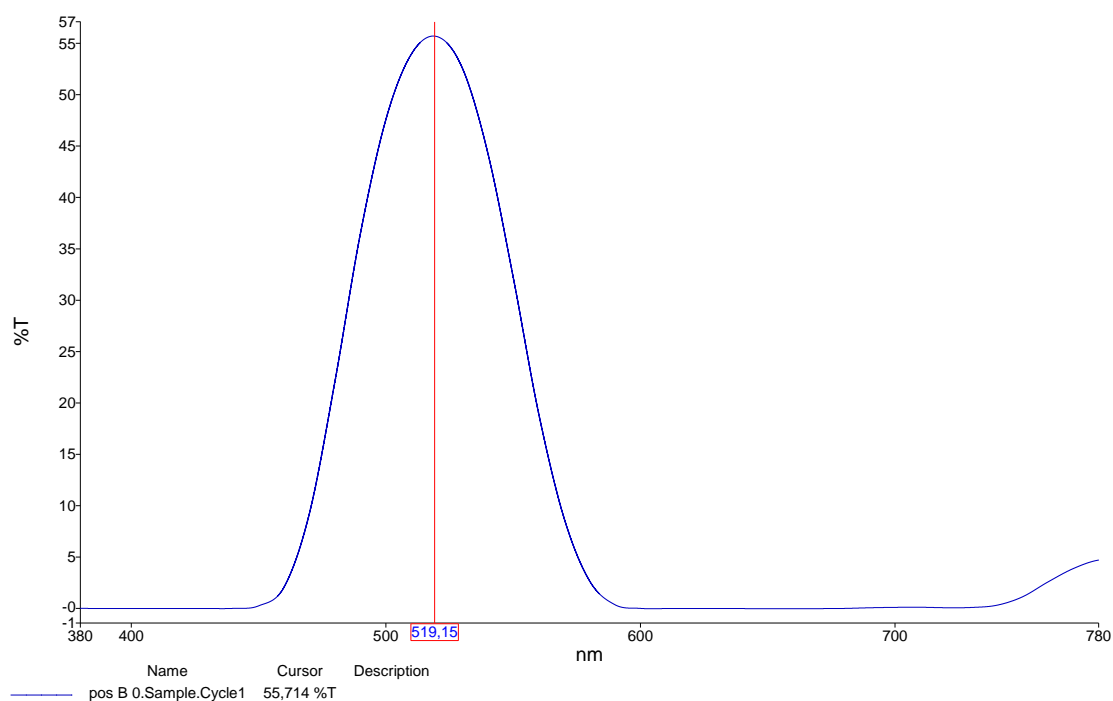


Figura 0.4 - Curva de fator de transmissão da amostra MEL G2, posição B, 0° - 1º ciclo

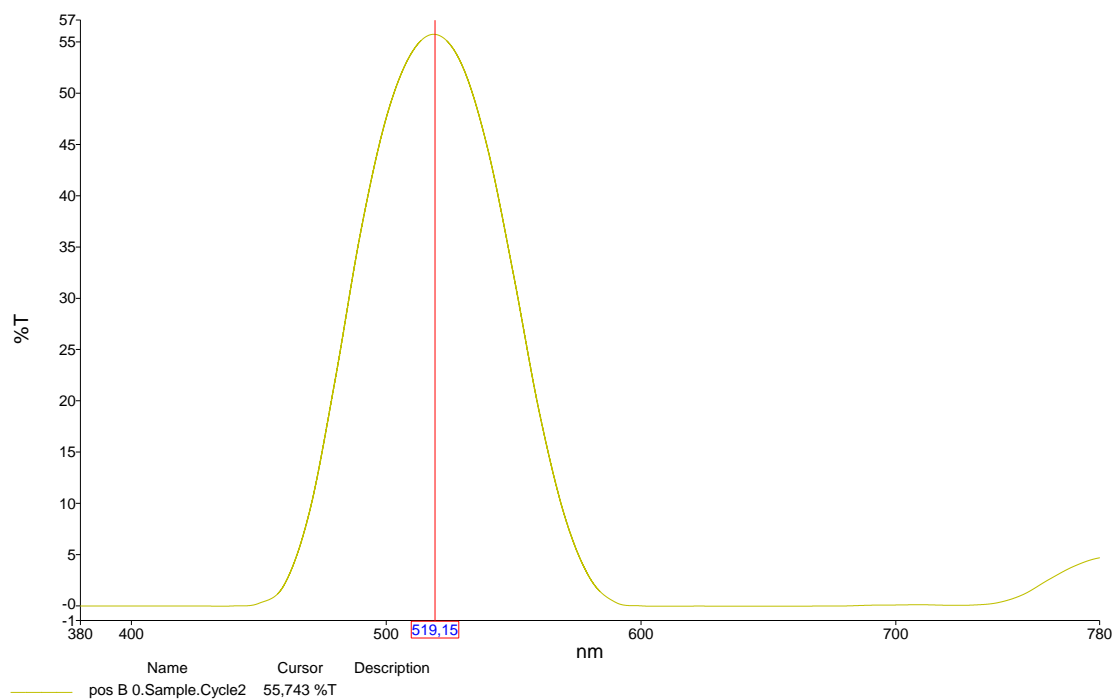


Figura 0.5 - Curva de fator de transmissão da amostra MEL G2, posição B, 0° - 2º ciclo

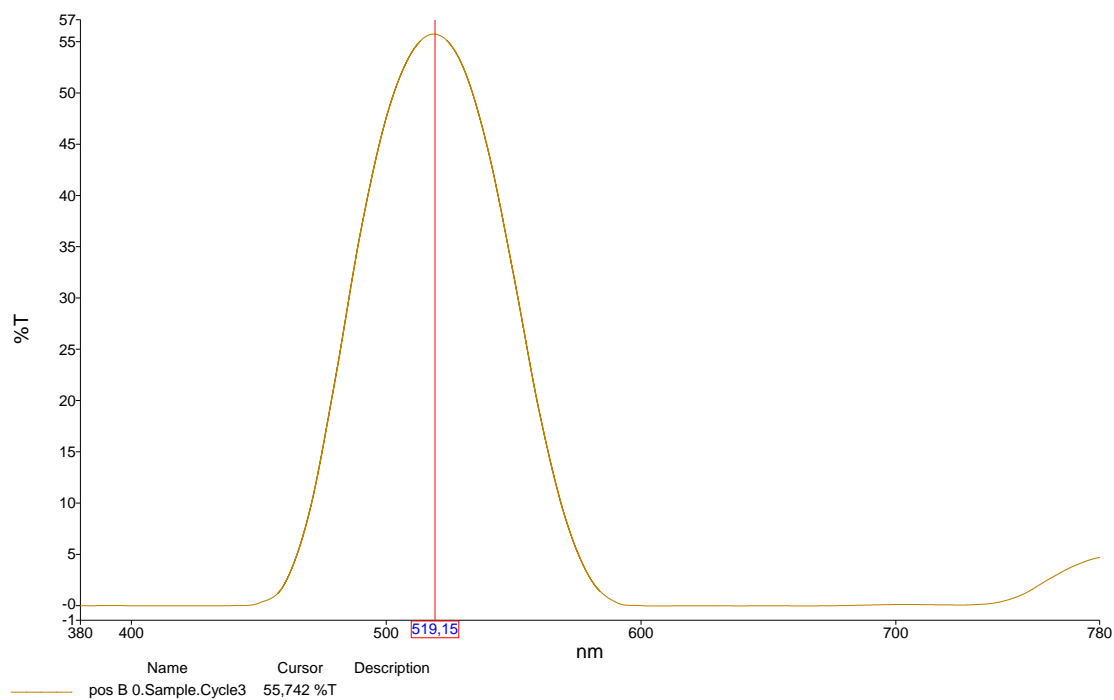


Figura 0.6 - Curva de fator de transmissão da amostra MEL G2, posição B, 0° - 3º ciclo

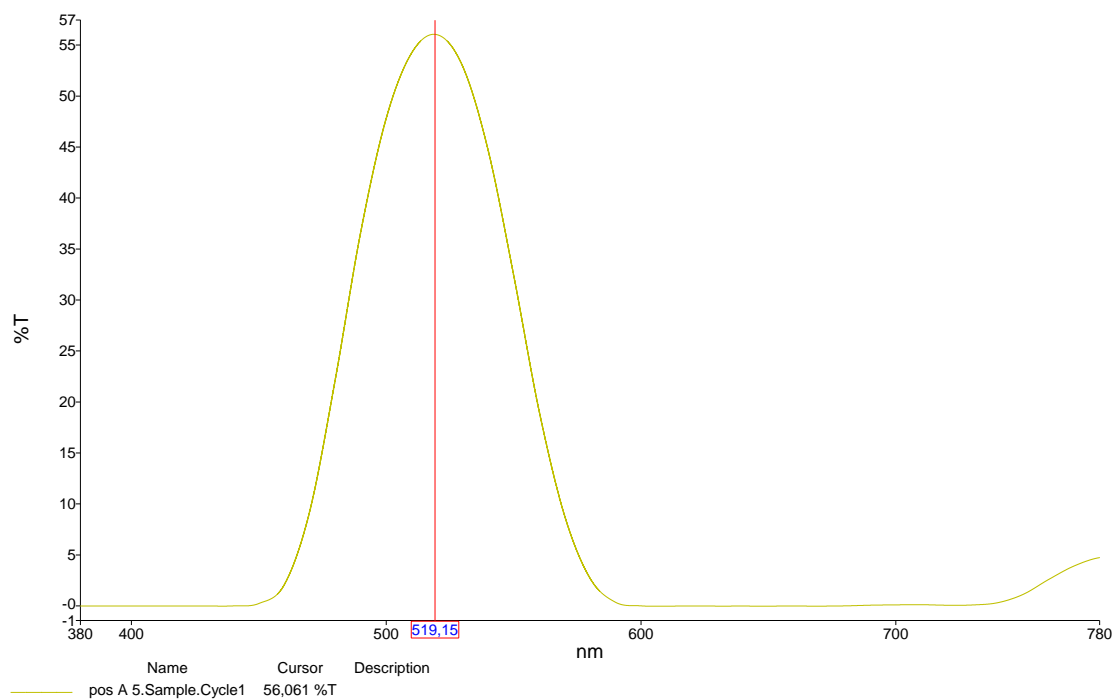


Figura 0.7 - Curva de fator de transmissão da amostra MEL G2, posição A, 5° - 1º ciclo

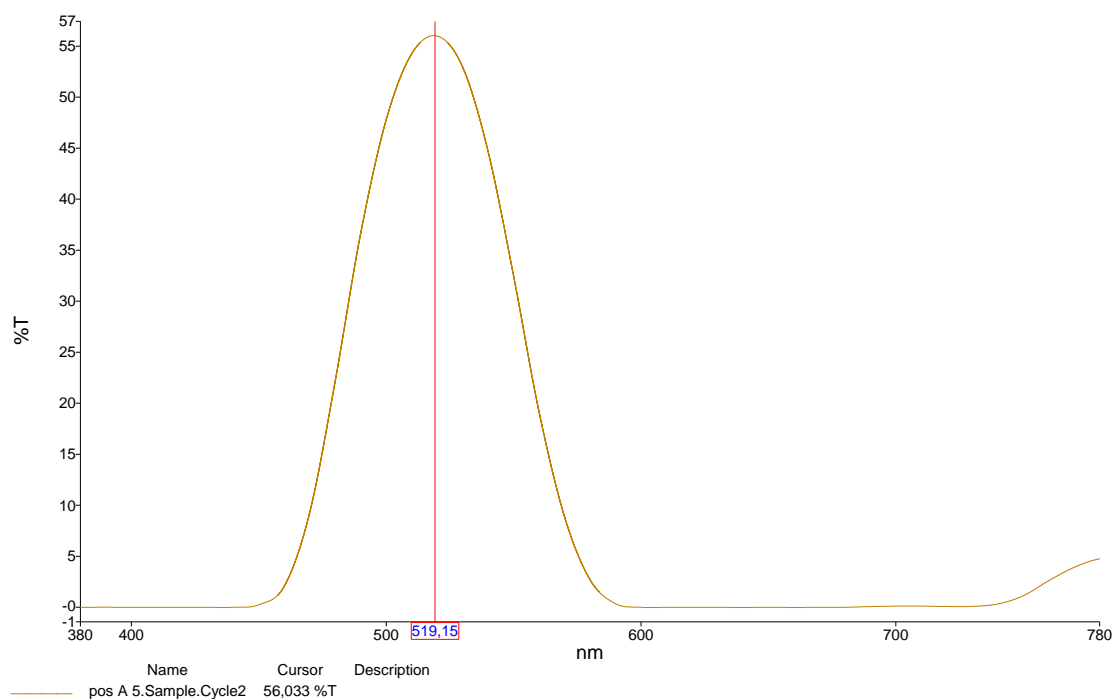


Figura 0.8 - Curva de fator de transmissão da amostra MEL G2, posição A, 5° - 2º ciclo

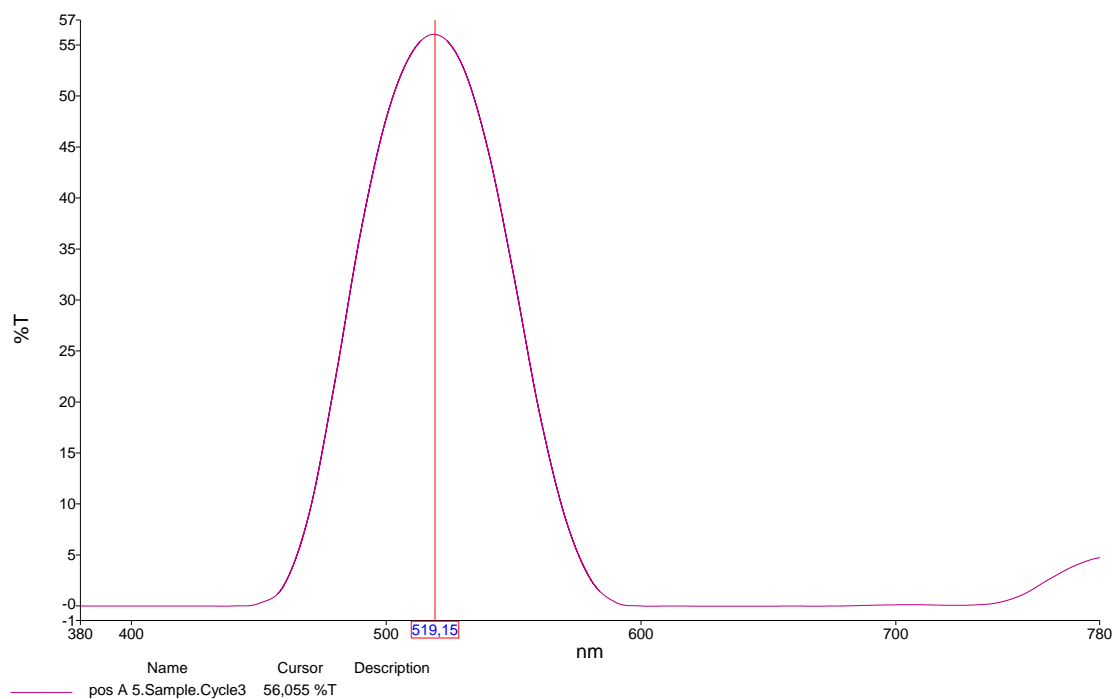


Figura 0.9 - Curva de fator de transmissão da amostra MEL G2, posição A, 5º - 3º ciclo

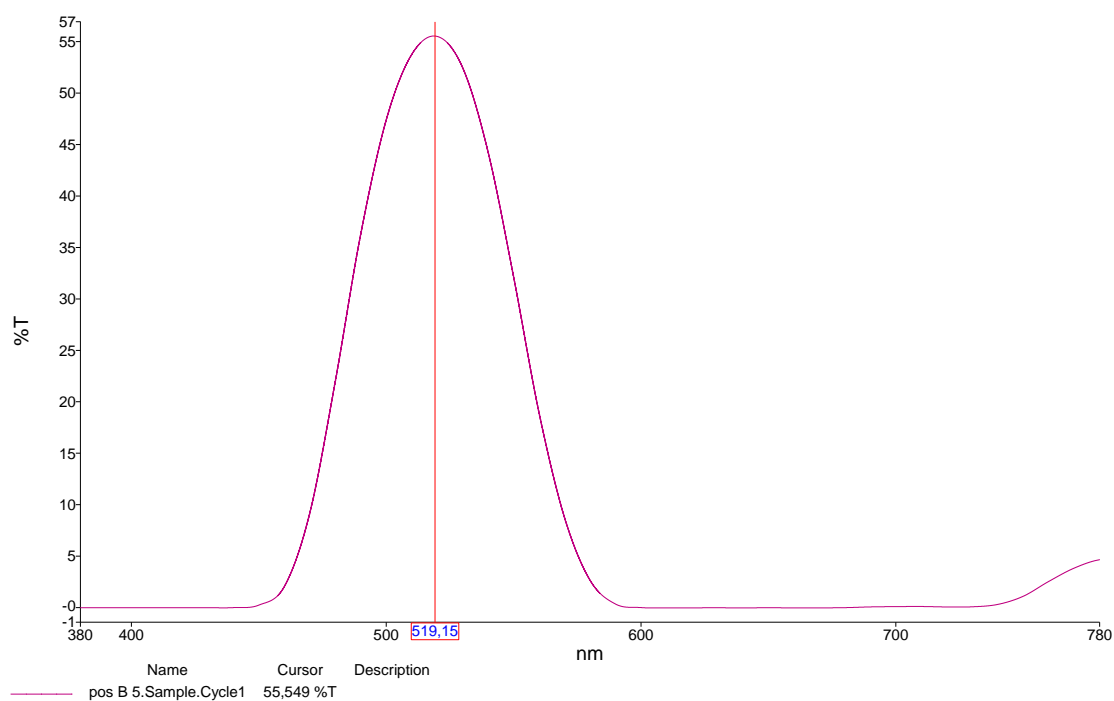


Figura 0.10 - Curva de fator de transmissão da amostra MEL G2, posição B, 5º - 1º ciclo

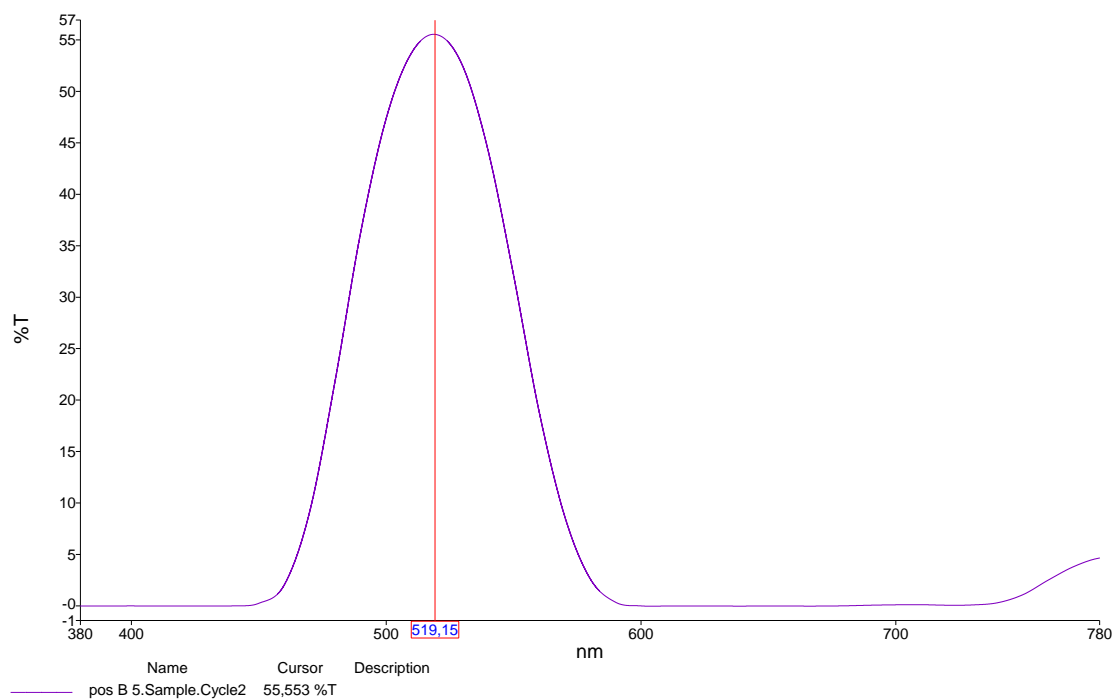


Figura 0.11 - Curva de fator de transmissão da amostra MEL G2, posição B, 5º - 2º ciclo

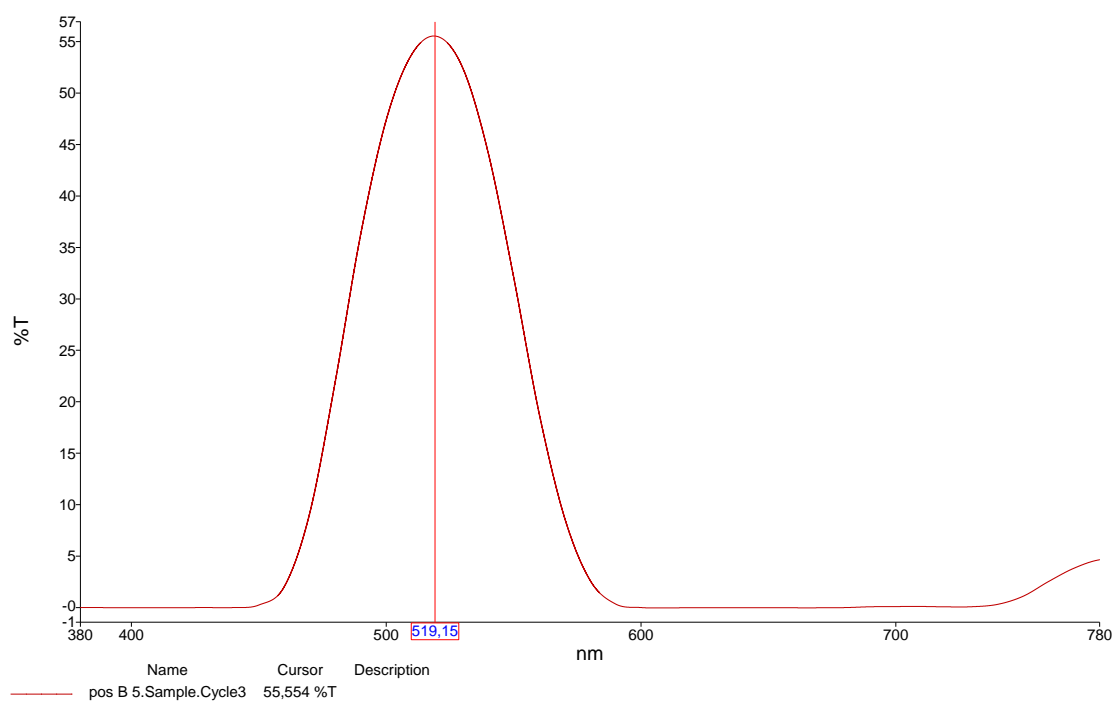


Figura 0.12 - Curva de fator de transmissão da amostra MEL G2, posição B, 5º - 3º ciclo

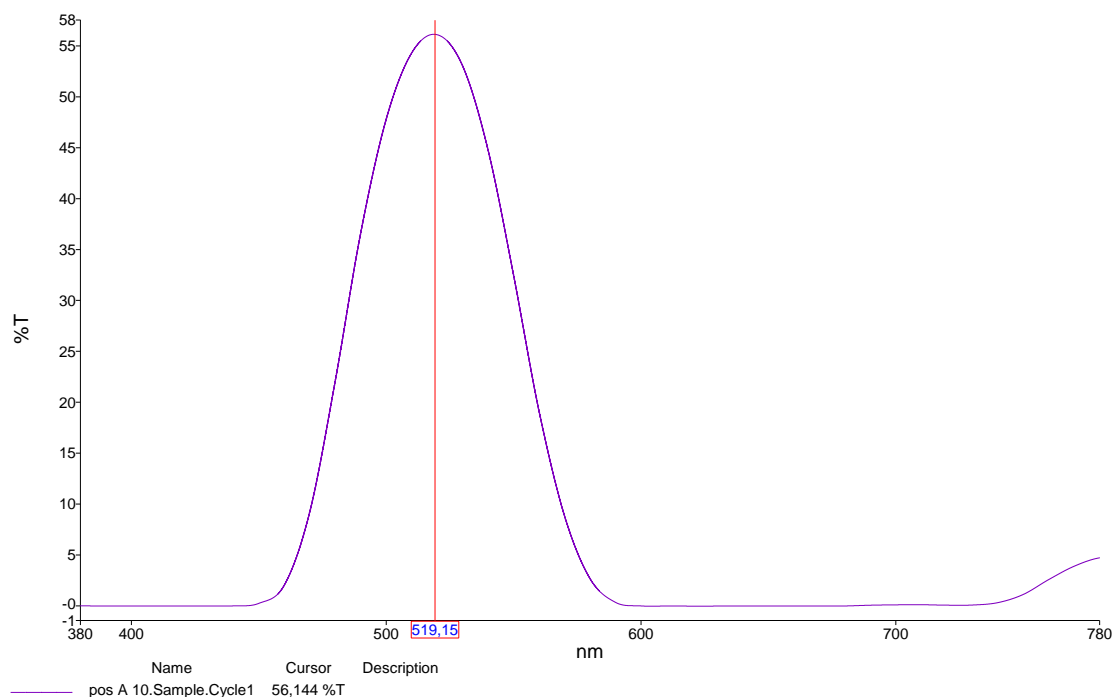


Figura 0.13 - Curva de fator de transmissão da amostra MEL G2, posição A, 10° - 1º ciclo

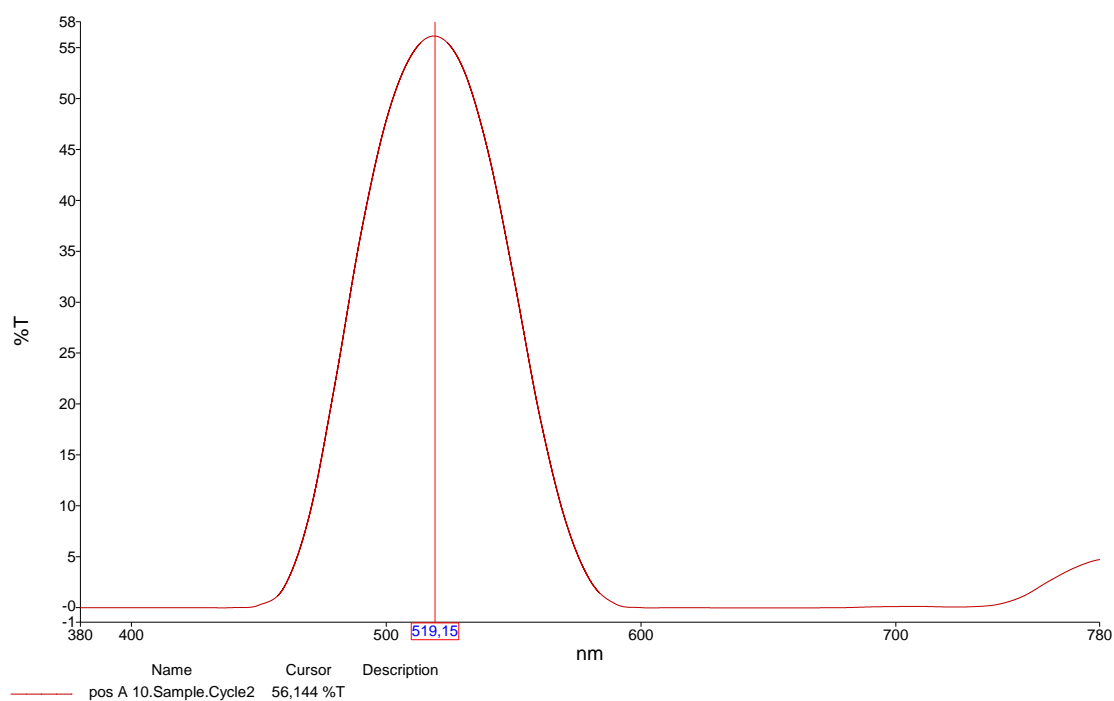


Figura 0.14 - Curva de fator de transmissão da amostra MEL G2, posição A, 10° - 2º ciclo

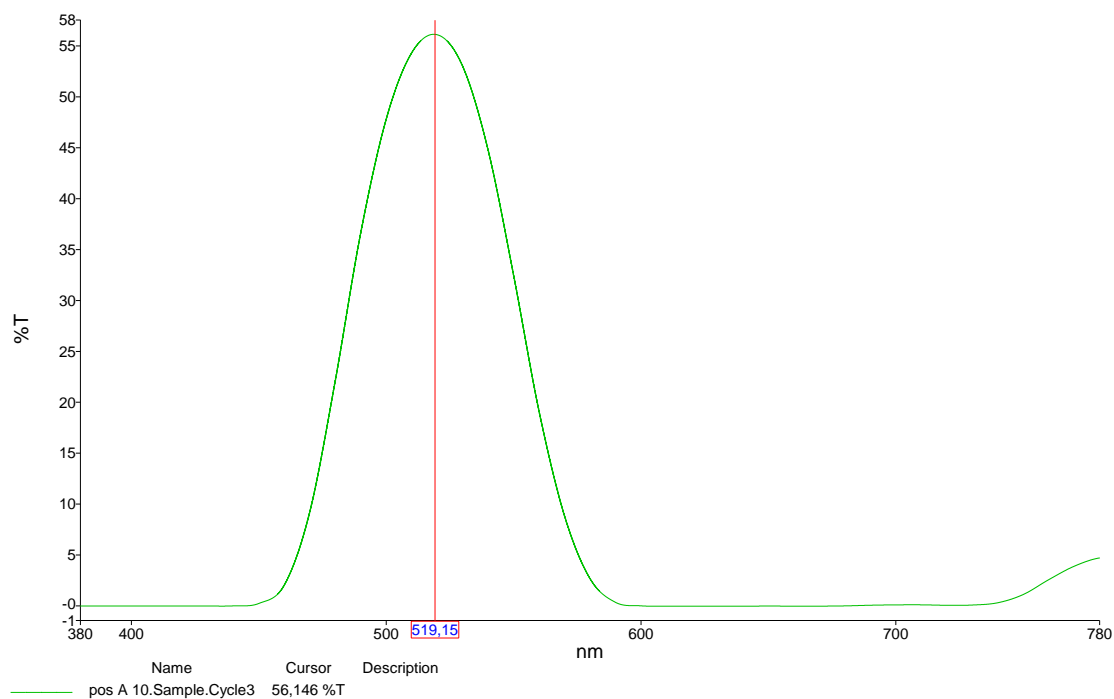


Figura 0.15 - Curva de fator de transmissão da amostra MEL G2, posição A, 10º - 3º ciclo

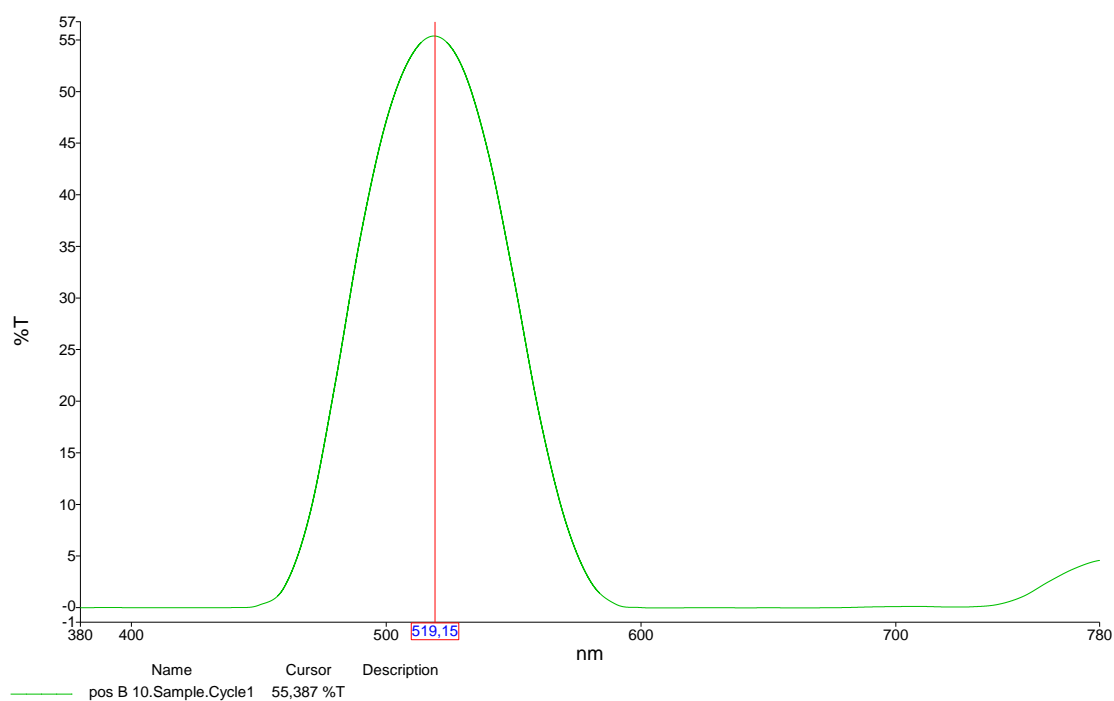


Figura 0.16 - Curva de fator de transmissão da amostra MEL G2, posição B, 10º - 1º ciclo

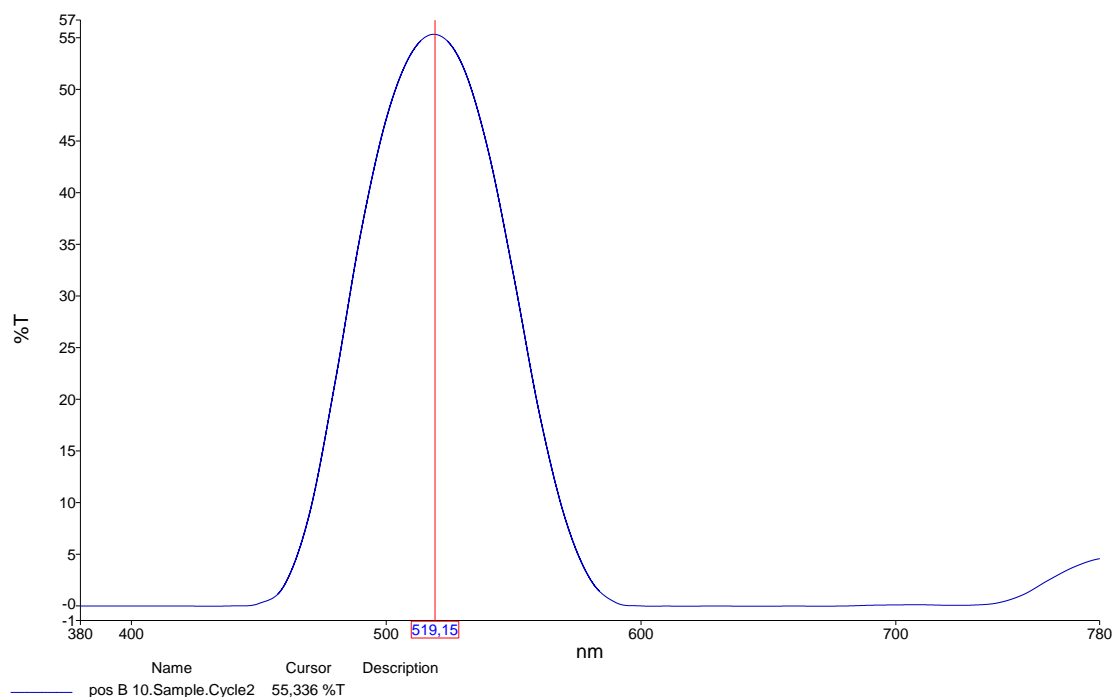


Figura 0.17 - Curva de fator de transmissão da amostra MEL G2, posição B, 10° - 2º ciclo

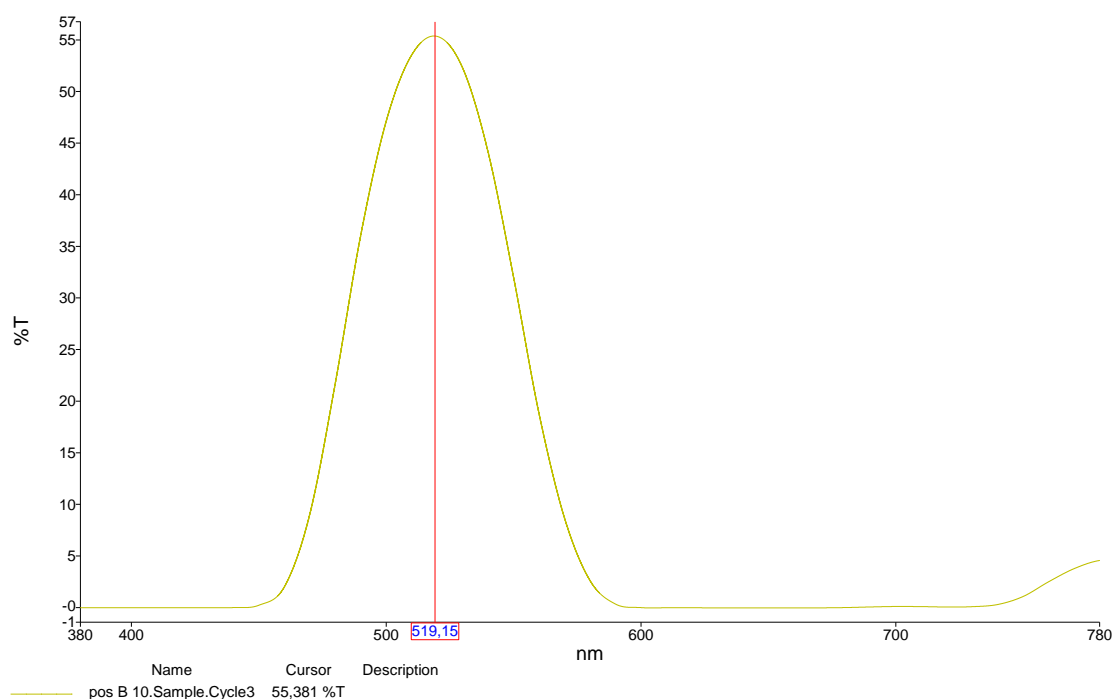


Figura 0.18 - Curva de fator de transmissão da amostra MEL G2, posição B, 10° - 3º ciclo

Anexo E – Curvas de Transmissão das amostras MEL-B4, MEL-W3 e MEL-Y2 da *HOFFMAN ENGINEERING CORPORATION*

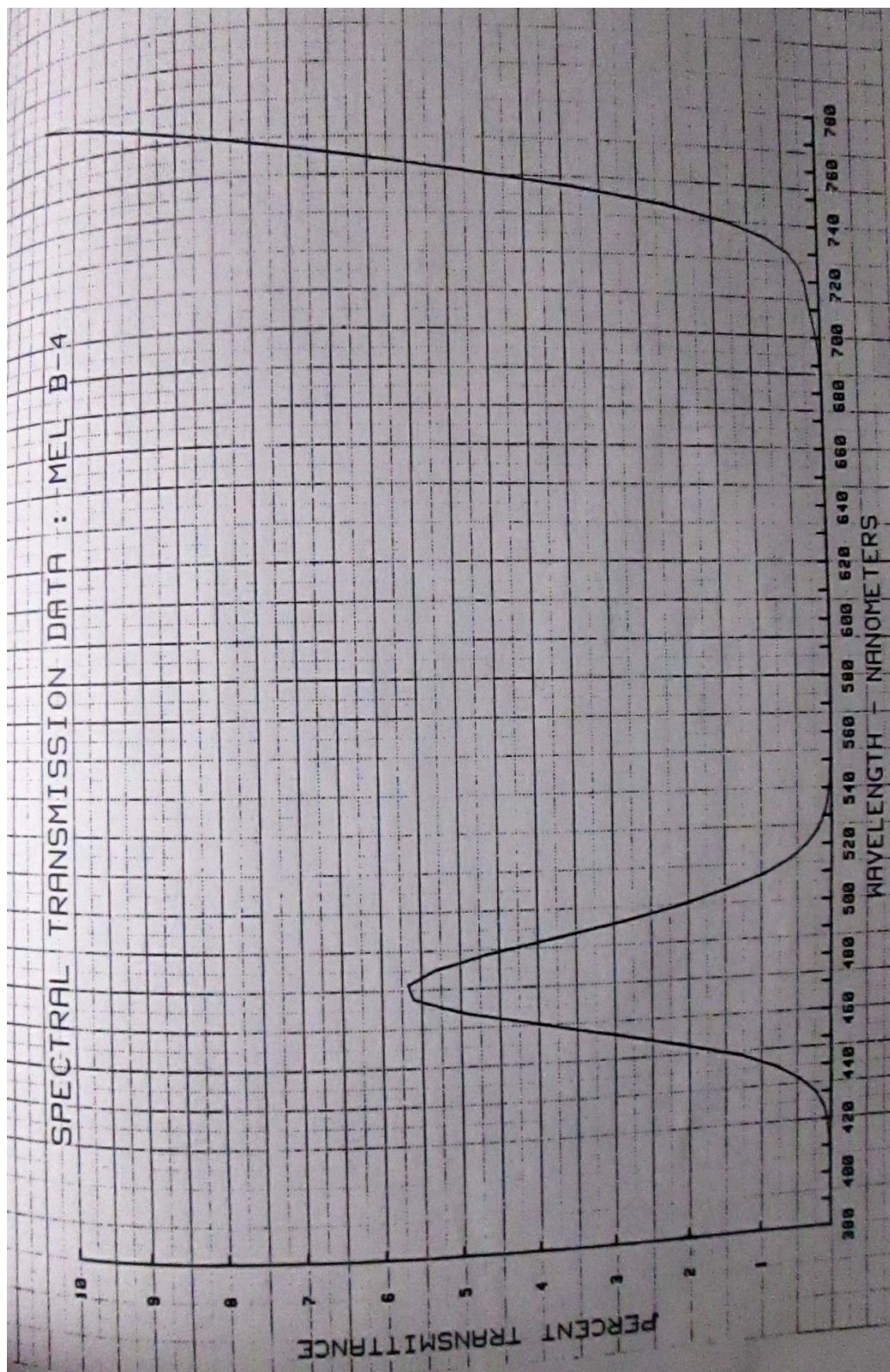


Figura 0.19 - Curvas de Transmissão das amostras MEL-B4 da *HOFFMAN ENGINEERING CORPORATION*

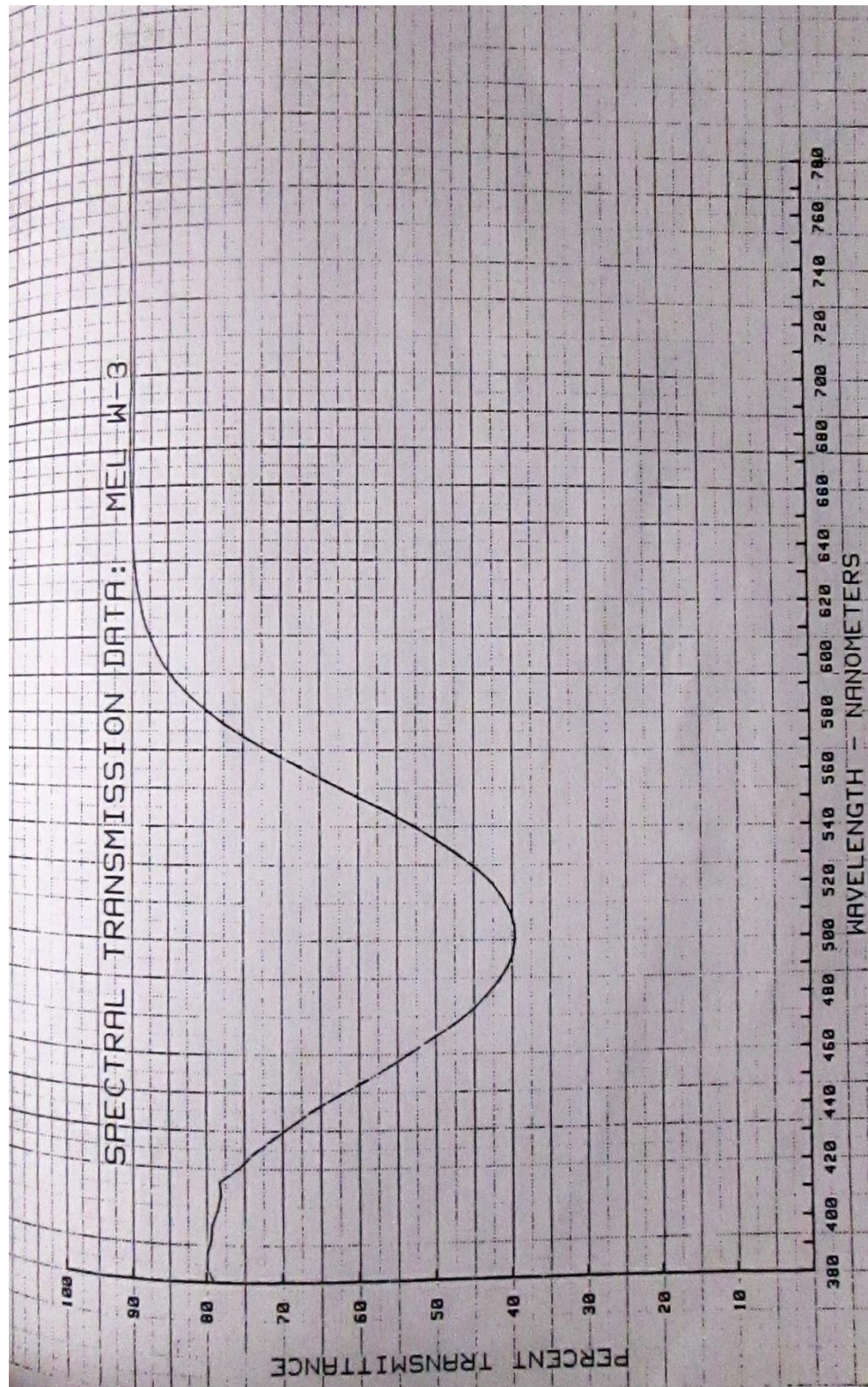


Figura 0.20 - Curvas de Transmissão das amostras MEL-W3 da HOFFMAN ENGINEERING CORPORATION

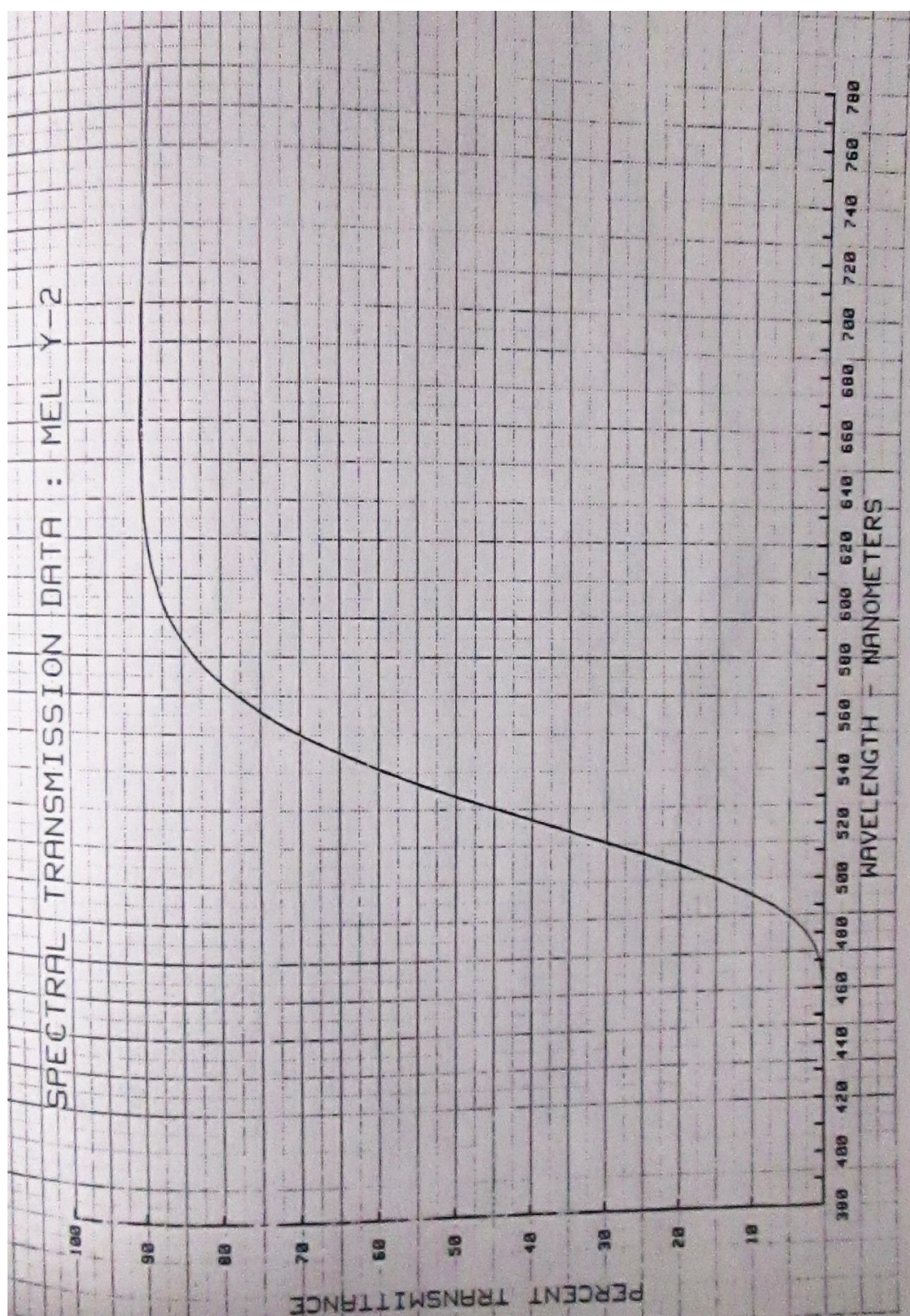


Figura 0.20.1 -Curvas de Transmissão das amostras MEL-Y2 da HOFFMAN ENGINEERING CORPORATION

Anexo G – Resultados obtidos para o fator de transmissão do filtro de opacímetro

Tabela 0.20.1 - Resultados obtidos para o fator de transmissão do filtro de opacímetro com o Lambda 950

Lambda 950								
λ (nm)	T_a (%)	T_r (%)	$u(T(\%))$	$u_{comb}(T_r(\%))$	$e(\lambda) / \%$	$U(e(\lambda))/\%$	K	U(K)
400	67,0850	67,1779	0,0842	0,1504	-0,0928	0,1724	0,92518	0,01041
450	67,2561	67,3601	0,0823	0,1253	-0,1039	0,1499	0,91888	0,00865
500	67,3513	67,4258	0,0809	0,1195	-0,0745	0,1443	0,91661	0,00824
550	67,5072	67,5386	0,0808	0,1116	-0,0313	0,1377	0,91272	0,00768
600	67,6622	67,6806	0,0808	0,1148	-0,0184	0,1404	0,90784	0,00789
650	67,8110	67,8191	0,0808	0,1071	-0,0081	0,1342	0,90308	0,00735
700	67,9823	68,0241	0,0808	0,1098	-0,0418	0,1363	0,89606	0,00751
750	68,1491	68,2192	0,0023	0,0774	-0,0700	0,0775	0,88941	0,00528

Tabela 0.1- Resultados obtidos para o fator de transmissão do filtro de opacímetro com o Cary 5E

Cary 5E								
λ (nm)	T_a (%)	T_r (%)	$u(T(\%))$	$u_{comb}(T_r(\%))$	$e(\lambda) / \%$	$U(e(\lambda))/\%$	K	U(K)
400	67,2011	67,1527	0,0242	0,0973	0,0484	0,1003	0,92605	0,00674
450	67,3503	67,3440	0,0242	0,0695	0,0064	0,0736	0,91943	0,00480
500	67,4186	67,4361	0,0242	0,0605	-0,0175	0,0651	0,91626	0,00417
550	67,5375	67,5767	0,0243	0,0455	-0,0392	0,0516	0,91141	0,00313
600	67,6671	67,7213	0,0242	0,0473	-0,0542	0,0532	0,90644	0,00325
650	67,8280	67,8748	0,0244	0,0395	-0,0467	0,0465	0,90118	0,00271
700	68,0094	68,0688	0,0246	0,0407	-0,0594	0,0476	0,89454	0,00278